

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias



Síntesis asistida por ultrasonido de nanoestructuras de compuestos de níquel

Memoria presentada por:

Sandra Cabañas Polo

Para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Antonio Javier Sánchez Herencia

Dra. Begoña Ferrari Fernández

**Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**

Madrid, 2012



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) y ha sido financiada por los proyectos CICYT MAT-2006-01038 “Procesamiento coloidal de materiales cerámicos y metalocerámicos (CERMETS) con estructuras nanométricas”, MAT-2009-14448-C02-01 “Procesamiento por asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas de estructuras nanocompuestas metalocerámicas” y por una Beca JAE-PreDoc 2008 del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Presentación y objetivos de la memoria de tesis	1
1. Introducción	5
1.1. Síntesis de β -Ni(OH) ₂	9
1.2. Síntesis de α -Ni(OH) ₂	13
1.3. Síntesis asistida por ultrasonido	14
1.4. Síntesis de nanopartículas asistida por ultrasonido	25
1.5. Cristalización inducida por ultrasonido	29
2. Procedimiento experimental y técnicas de caracterización	33
2.1. Síntesis de polvos de hidróxido de níquel y de níquel metálico	33
2.1.1. Síntesis de los polimorfos alfa y beta del hidróxido de níquel	33
2.1.2. Síntesis de β -Ni(OH) ₂ bajo la influencia de una corriente de aire y efecto de la temperatura	36
2.1.3. Obtención de β -Ni(OH) ₂ con aditivos de síntesis	37
2.1.4. Obtención de níquel metálico	38
2.2. Caracterización de los polvos de síntesis	39
2.2.1. Difracción de Rayos X	39
2.2.2. Superficie específica	40
2.2.3. Densidad del polvo (ρ)	40
2.2.4. Diámetro BET	41
2.2.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	41
2.2.6. Espectroscopia infrarroja	42
2.2.7. Espectroscopia ultravioleta-visible	42
2.2.8. Tamaño de partícula	43
2.2.9. Estabilidad coloidal. Medidas de potencial Zeta (ζ)	46
2.2.10. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)	47

2.2.11. Microscopía electrónica de de transmisión (TEM y HRTEM)	48
2.3. Conformado de los polvos de síntesis	48
2.3.1. Obtención de materiales Al ₂ O ₃ /Ni mediante colaje en molde de escayola	48
2.3.1.1 Medidas reológicas	49
2.3.1.2. Colaje en molde de escayola	50
2.3.1.3. Sinterización de los materiales obtenidos	50
2.3.2. Obtención de capas de β-Ni(OH) ₂ por deposición electroforética	51
3. Síntesis de hidróxido de níquel asistida por ultrasonido	55
3.1. Precipitación instantánea de Ni(OH) ₂ por sobresaturación del medio	57
3.2. Precipitación de Ni(OH) ₂ a partir de los complejos hexaamin níquel (II)	75
3.3. Breve comparativa de los polimorfos α y β-Ni(OH) ₂	92
4. Síntesis de hidróxido de níquel con modificadores	101
5. Síntesis de Ni metálico asistida por ultrasonido	133
6. Conformado de Compuestos Ni/Al₂O₃ a partir de suspensiones de Ni(OH)₂/ Al₂O₃	147
7. Conformado en capa de Ni(OH)₂ mediante EPD	173
Conclusiones	201
Referencias	207

Presentación y objetivos de la memoria de tesis

La ciencia y tecnología de los materiales ha establecido habitualmente dos rutas para desarrollo de sólidos con mejores propiedades. Por un lado el descubrimiento de nuevos materiales con propiedades mejoradas y por otro la combinación de los materiales ya conocidos desarrollando microestructuras complejas tales como materiales compuestos, multicapa o recubrimientos. A finales de los años cincuenta comenzaron a aparecer propuestas que consideraban una nueva variable en el desarrollo de los materiales: el tamaño. Estas propuestas se vieron resumidas en la conferencia “There is plenty of room at the bottom”, impartida por Richard Feynman en el congreso de la Sociedad Americana de Física de 1959 y que ha sido considerada como el punto de partida a los desarrollos nanotecnológicos. A partir de ese momento se establece como una nueva variable en el desarrollo de los materiales el tamaño de los mismos observándose que propiedades intrínsecas ópticas, eléctricas o mecánicas, que se consideraban constantes desde la macro escala hasta la microescala, sufrían alteraciones significativas en el entorno de los nanómetros. Estas nuevas propiedades han abierto el paso al desarrollo de nuevos sistemas y dispositivos en casi todos los ámbitos de la tecnología.

Los sistemas particulados no han sido ajenos a este avance y, especialmente a partir de la década de los ochenta del siglo XX, los desarrollos de sistemas nanoparticulados han tenido un avance exponencial. Ámbitos tales como la generación y almacenamiento de energía eléctrica, los biomateriales, la liberación lenta de medicinas, la depuración de aguas y gases o los motores y máquinas térmicas se han visto afectados por la capacidad de integrar materiales nanoparticulados. Sin embargo la toxicidad de las nanopartículas, su facilidad de aglomeración y su dificultad de procesamiento son algunos los nuevos retos

científicos y tecnológicos que hay que superar para hacer efectiva esta integración. El empleo de la coloide-química es una de las soluciones propuestas para abordar estos nuevos retos ya que las reacciones y potenciales de interacción que se pueden dar entre las partículas, el medio de dispersión y los aditivos del medio permiten controlar los sistemas y por tanto estabilizar las nanopartículas dispersas. Entre los medios líquidos de dispersión posibles, el agua es uno de los más atractivos por razones obvias de economía y ecología. Sin embargo el empleo de agua para sintetizar y procesar nanopartículas se convierte en un reto científico ya que el alto momento dieléctrico de la molécula de agua hace que fenómenos tales como el radio hidrodinámico o la longitud de Debye sean del mismo orden de magnitud que la propia nanopartícula.

Bajo estas premisas se plantean como objetivo principal de esta tesis la **síntesis y el procesamiento por técnicas coloidales en medio acuoso de sistemas nanoparticulados de compuestos de níquel**. Se ha seleccionado el níquel ya que es uno de los materiales propuestos para un gran número de aplicaciones con posibilidades de integración a tamaños nanométricos. Ánodos de pilas de combustible de óxidos sólidos (Ni-ZrO_2), aleaciones con memoria de forma y superplasticidad (NiTi) o electrodos en baterías recargables (Ni(OH)_2) son algunos de los ejemplos de la utilización de compuestos de níquel en el que su empleo en tamaños nanométricos supone ampliar los rangos y la eficiencia de los mismos.

Para alcanzar este objetivo general se plantean una serie de objetivos parciales:

Estudio de la síntesis de nanopartículas de óxidos e hidróxidos de níquel a partir de complejos compatibles en medio acuoso. Para ello se realiza un estudio sobre el equilibrio del níquel en medio acuoso que permita determinar las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo dichas síntesis.

Modificación de estas síntesis mediante el empleo de ultrasonido. Por primera vez se realiza un estudio minucioso sobre el empleo de ultrasonido en la síntesis de hidróxido de níquel y de cómo éste afecta a los parámetros cristalográficos y morfológicos de las partículas obtenidas. Además, a través del empleo de ultrasonido se logra *estabilizar el polimorfo α -Ni(OH)₂*, fase metaestable que se caracteriza por primera vez en detalle.

Modificación de estas síntesis mediante el empleo de surfactantes y dispersantes. La urgente necesidad de diseñar los materiales desde la misma síntesis de las partículas constituyentes da lugar a un estudio sobre la influencia de determinados aditivos orgánicos en la cristalografía y morfología de las partículas de síntesis. El estudio de la interacción de los diferentes grupos funcionales con el catión níquel (II) permite establecer los protocolos para la obtención de partículas de Ni(OH)₂ con un determinado tamaño y una morfología específica.

Síntesis de nanopartículas de níquel metálico. El estudio sobre el hidróxido de níquel se extiende a la síntesis de nanopartículas de níquel metálico, incluyendo el estudio del efecto de ultrasonido y del empleo de modificadores en las características cristalográficas y morfológicas de las partículas síntesis.

Procesamiento de las nanopartículas en el propio medio de síntesis. Con el objetivo de alcanzar materiales con el menor número de defectos de procesamiento posibles y que además conserven las características iniciales de las partículas sintetizadas, se lleva a cabo la obtención, desde el propio medio de postreacción de materiales que contengan níquel a través de diferentes rutas de procesamiento coloidal. Por un lado se obtienen *materiales Ni-Al₂O₃ mediante colaje en molde de escayola*, para lo cual se realiza un *estudio sobre la estabilidad en medio acuoso de las partículas de síntesis*. Por otro lado, se *procesan los polvos de hidróxido de*

níquel en capa mediante deposición electroforética (EPD), y los depósitos obtenidos son evaluados como potenciales electrodos en baterías de litio.

Capítulo 1. Introducción

El hidróxido de níquel es un material de gran interés por su potencial aplicación en las pilas alcalinas recargables [1-6] así como por ser el principal precursor de níquel, con aplicaciones en construcción, aleaciones o acuñación de moneda, y de óxido de níquel, comúnmente utilizado como catalizador o en la industria cerámica [7, 8]. Los estudios realizados sobre su uso como electrodo positivo en pilas alcalinas recargables indican que su eficacia puede verse significativamente incrementada mediante la formulación de mezclas de hidróxido de níquel de tamaño nanométrico con una fase micrométrica del mismo material [1-3]. En este sentido, se ha visto que la incorporación de un 8 % (p/p) de partículas nanométricas a un compacto formado por partículas micrométricas de hidróxido de níquel, puede incrementar la capacidad del electrodo en un 14 %. Este aumento en la capacidad del electrodo se debe a que las partículas nanométricas se sitúan en los espacios intersticiales dejados por las partículas micrométricas proporcionando un mayor contacto entre ellas y facilitando así la difusión de los protones a través del material [1, 2]. Los beneficios medioambientales de estos sistemas de almacenamiento, le han conferido una gran relevancia ecológica y económica, por lo que en las últimas décadas gran parte de los estudios sobre el hidróxido de níquel se han centrado en el control de la síntesis para obtener partículas con un determinado tamaño y con una morfología específica. Este control morfológico no sólo es importante para los sistemas de almacenamiento energético, sino también para su uso como precursor de níquel metálico nanométrico que puede aplicarse en el reforzamiento de matrices cerámicas y en sistemas catalíticos [9-11].

Estructuralmente hablando el hidróxido de níquel es un material inorgánico que presenta dos fases cristalográficas diferentes conocidas como α - y β -Ni(OH)₂. La

fase beta existe en la naturaleza como un mineral, de color verde claro, conocido con el nombre de “theophrastite” (en honor al primer minerólogo griego conocido, Theophrastos, 372-287 a. C, fig. 1.1.) que se encuentra en bajas proporciones asociado a la magnetita junto a pequeñas cantidades de cromo y minerales de sulfuro [12].

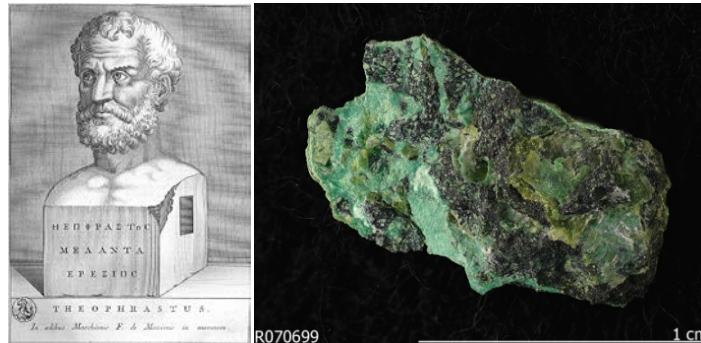


Figura 1.1. Imagen de Theophrastos (izquierda) y mineral de theophrastite (derecha).

Este polimorfo presenta una estructura cristalográfica análoga a la de la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) que puede ser descrita como un empaquetamiento hexagonal de grupos hidroxilo en cuyos huecos octaédricos se albergan los átomos de níquel. Cada átomo de níquel se encuentra coordinado a seis grupos hidroxilo formando un octaedro, y estos se encuentran a su vez unidos a través de sus vértices formando una estructura laminar. De este modo la estructura también puede entenderse como capas de átomos de níquel unidas entre sí por enlaces de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo que se encuentran anclados en la superficie de dichas láminas (fig. 1.1).

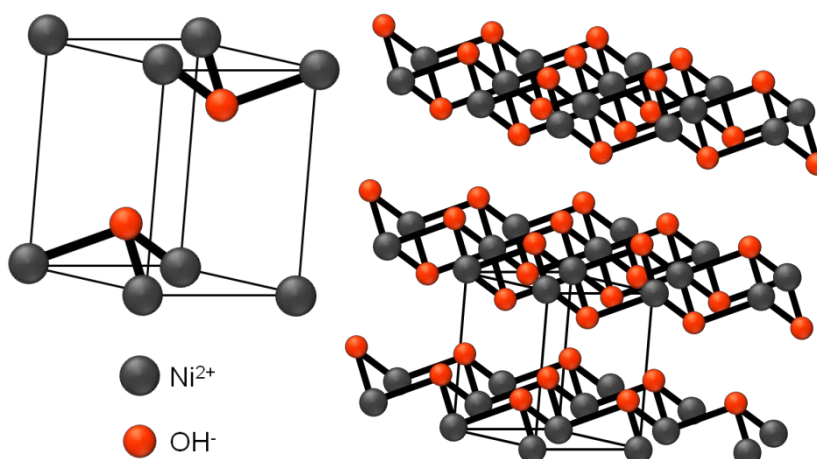


Figura 1.2. Representación de la estructura cristalográfica del polimorfo β -Ni(OH)₂.

La distancia interplanar a lo largo del eje *c* en este polimorfo es de 4,605 Å y la distancia entre dos átomos de níquel adyacentes, dentro del mismo plano, de 3,126 Å (ficha JCPDS 14-0117). En el caso del polimorfo alfa, no se obtiene una estructura cristalográfica bien definida ya que esta fase es una fase turbostrática cuyos planos basales no se encuentran alineados a lo largo del eje *c* sino que se encuentran desviados unos respecto de otros [13]. Esta distorsión estructural es debida a una deficiencia de grupos hidroxilo en la estructura que va asociada a la incorporación de aniones a la red cristalina para mantener la electroneutralidad del compuesto. Dichos aniones pueden localizarse en los huecos cristalinos sustituyendo a los grupos hidroxilo o en el espacio interlaminar de los planos basales (fig. 1.3). La fórmula general en ambos casos puede escribirse como $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$, donde *x* varía entre 0.2 y 0.4, y *y* varía entre 0.6 y 1 y A se refiere a aniones del tipo Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, OCN⁻, etc [14-17]. Como consecuencia de esta estructura distorsionada, la fase alfa del hidróxido de níquel es una fase metaestable que revierte con relativa facilidad a la fase beta durante la propia síntesis o en medios fuertemente alcalinos. La distancia interlaminar en este polimorfo varía entre 7 y 8 Å dependiendo del tipo de inclusión pero se mantiene constante a lo largo de toda la estructura. Debido a la facilidad de conversión de la

fase alfa en la fase beta durante el proceso de síntesis, el producto más comúnmente obtenido es la fase beta.

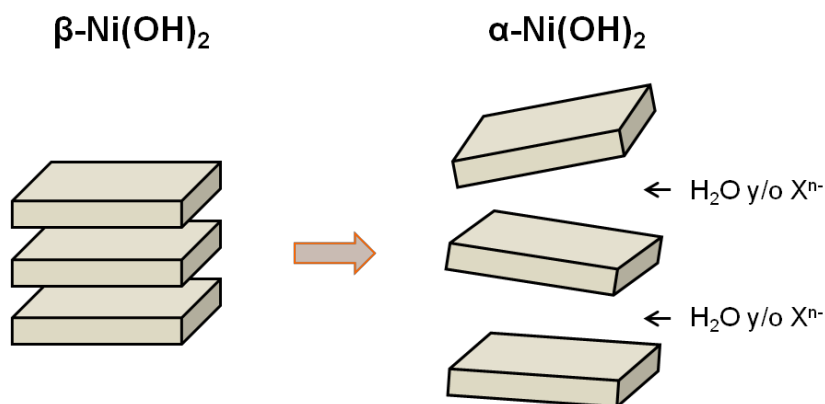


Figura 1.3. Esquema de la estructura distorsionada de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

En relación al uso del hidróxido de níquel como electrodo positivo de las pilas alcalinas recargables, generalmente se le atribuye una mejor respuesta electroquímica a la fase alfa que a la fase beta [16]. Durante los ciclos de carga, la fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ se transforma en $\gamma\text{-NiOOH}$ y la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ en $\beta\text{-NiOOH}$. Pero, bajo condiciones de sobrecarga, la fase beta puede transformarse en la fase $\gamma\text{-NiOOH}$, proceso que lleva asociado un gran cambio volumétrico y que deriva en el deterioro de la pila tras sucesivos ciclos de carga/descarga (fig. 1.4). En este sentido, la mayor similitud entre los parámetros de red de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ y $\gamma\text{-NiOOH}$ predice un mejor comportamiento electroquímico y una mayor durabilidad del electrodo positivo al utilizar la fase alfa. Sin embargo, la baja estabilidad de esta fase en medio alcalino y su facilidad de conversión a la fase beta hacen que su uso en este tipo de dispositivos se vea muy limitado. Con el objetivo de incrementar la estabilidad de la fase alfa, en las últimas décadas se han publicado diversos trabajos sobre la sustitución parcial de iones de níquel por otros cationes metálicos o el empleo de distintos aditivos capaces de retener la estructura de este polimorfo [17-20]

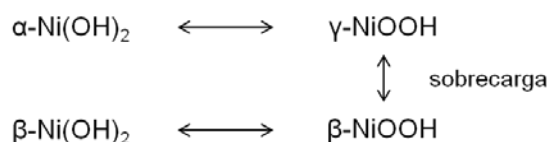


Figura 1.4. Esquema de las reacciones que tienen lugar en el electrodo positivo de las pilas alcalinas recargables.

1.1. Síntesis de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$

El método de síntesis más común para la obtención del polimorfo beta, es la precipitación química inducida por la adición de una base a una disolución acuosa de Ni^{2+} [3, 6, 11, 21-30]. En la mayoría de los estudios publicados se emplea una base fuerte (NaOH o KOH) y se evalúa la influencia de diferentes parámetros, como el tiempo de reacción, el pH o la temperatura, en la forma y tamaño de las partículas obtenidas. En este sentido, Song et al. estudiaron la influencia del pH en la cristalinidad de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ sintetizada por la adición de NaOH a los complejos amoniacales de níquel en medio acuoso y observaron que para valores de pH de precipitación bajos, alrededor de 7.5, se obtiene una baja cristalinidad que aumenta al alcanzar valores de pH entorno a 10. Para valores superiores de pH no se observa un aumento en la cristalinidad pero si una disminución del tamaño de cristal obtenido que se traduce en un ensanchamiento de los picos de difracción [24, 28]. El grado de cristalinidad también se ve afectado por la temperatura del proceso y por el tiempo de reacción. Durante la precipitación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ empleando como base el hidróxido amónico (NH_4OH) Ramesh et al. observaron que a bajas temperaturas el producto obtenido correspondía a la fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, mientras que a temperatura ambiente o superior, el producto obtenido era la fase beta con un alto grado de pureza y cristalinidad [29]. En cuanto al efecto del tiempo de reacción se ha observado que a medida que éste se incrementa también lo hace

el grado de cristalinidad del producto ya que en el crecimiento del hidróxido de níquel las capas tienen más tiempo para reorganizarse y generar un mayor empaquetamiento cristalino. La fortaleza de la base empleada para precipitar el hidróxido de níquel también afecta a las características cristalográficas y morfológicas del producto. Meyer et al. estudiaron la influencia de cuatro bases diferentes (hidróxido amónico (NH_4OH), metilamina (CH_3NH_2), hidróxido de tetrametilamonio (HTMA) e hidróxido potásico (KOH)) en el tamaño y la morfología de las partículas sintetizadas y en los tres primeros casos obtuvieron partículas hexagonales cuyo tamaño es inversamente proporcional a la fortaleza de la base. El tamaño de partícula está directamente relacionado con la tasa de nucleación y con la velocidad de crecimiento [31]. Generalmente, cuanto mayor es la tasa de nucleación, menores tamaños de partícula se obtienen y, en relación a la base empleada, cuanto mayor sea su fortaleza, mayor será la tasa de nucleación. Meyer et al. sugieren que con HTMA la reacción pasa a través del ion complejo hexaaquoníquel (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que permite la precipitación instantánea del hidróxido de níquel al adicionar la base, mientras que en el caso de utilizar NH_4OH , el intermedio es el ion complejo hexaaminoníquel (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, de mayor fortaleza que el anterior, que hace que disminuya la tasa de nucleación y se vea favorecido el crecimiento generando así cristales de mayor tamaño [27].

Otro de los métodos de síntesis más comunes es la síntesis solvotermal [2, 32-39] con la que se puede obtener productos muy homogéneos con diversas morfologías y tamaños de partícula dependiendo de los precursores y de las condiciones de síntesis. A través de este método de síntesis se han preparado partículas hexagonales cuyo tamaño aumenta al aumentar la temperatura del tratamiento hidrotermal, y se ha evaluado la influencia del tiempo determinándose que mayores tiempos de tratamiento conllevan la obtención de productos más homogéneos en cuanto a la morfología y la distribución de tamaños [34, 36]. En lo relativo a la

morfología de las partículas parece existir una clara dependencia con la sal de níquel empleada como precursor. De este modo, Wang et al. obtienen partículas hexagonales cuando utilizan acetato como precursor mientras que al utilizar nitrato obtienen estructuras tridimensionales con morfología floral [33]. La obtención de este tipo de estructuras con forma de flor se ha observado no solo para la síntesis solvothermal sino también para los métodos de precipitación química [30, 33, 35, 37-39] y aunque el mecanismo de formación no está demasiado claro existen diversas teorías al respecto. Wang et al. sugieren que la facilidad con la que se hidroliza el precursor de níquel va a influir en el crecimiento de las partículas. En el caso del nitrato, que es más fácilmente hidrolizable en las condiciones de síntesis empleadas que el acetato, el crecimiento es más rápido y por tanto se obtienen estructuras de mayor tamaño que se van ensamblando hasta formar estructuras tridimensionales en forma de flor. Para corroborar el efecto de la velocidad de hidrólisis del precursor de níquel añaden un aditivo de síntesis (carbonato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) que acelere dicho proceso y observan cómo incluso en el caso de utilizar acetato como precursor se obtienen estructuras tridimensionales cuya morfología se asemeja a las flores obtenidas utilizando nitrato de níquel en ausencia de aditivo. Luo et al. por su parte obtienen $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ con estructura floral mediante tratamiento térmico a bajas temperaturas utilizando etilendiamina como agente complejante del ion Ni^{2+} y observan que es necesario una concentración mínima de agente complejante para generar dichas estructuras [38]. Por debajo de ese límite obtienen partículas planas de acuerdo a la estructura cristalográfica de este material. En el caso en el que se utiliza una mayor concentración de agente complejante la competencia entre éste y los grupos hidroxilos (OH^-) por los iones metálicos se pone de manifiesto y una vez generadas las primeras partículas planas la nucleación de nuevas partículas se lleva a cabo sobre la superficie de las mismas por existir una menor energía interfacial en ese punto. La concentración de complejos de níquel alrededor de los nuevos núcleos va disminuyendo poco a poco

por lo que el crecimiento de las partículas se enfoca hacia el medio líquido donde la concentración de níquel es mayor. De esta manera pueden ir creciendo nuevas partículas planas de forma perpendicular sobre las ya existentes hasta generar las estructuras en forma de flor observadas. Algo similar ocurre en la síntesis llevada a cabo por Kong et al. en la que utilizando amoníaco como agente complejante obtienen partículas florales mientras que en ausencia de dicho agente complejante obtienen solo nanopartículas bidimensionales [39].

Al igual que en los trabajos de Wang et al., en los que el empleo de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ permite modificar la morfología de los polvos obtenidos, Zhu et al. describen la síntesis de partículas esféricas huecas con una estrecha distribución de tamaño mediante el empleo de urea en el medio de reacción y postulan que su descomposición genera burbujas de dióxido de carbono alrededor de las cuales las partículas de hidróxido de níquel recién formadas se van agregando y ensamblando de acuerdo con el mecanismo de Ostwald ripening [35]. Otros autores que describen la síntesis de esferas huecas son Zhang et al. [40], que emplean etilendiamina para disminuir la velocidad de formación del hidróxido de níquel y generar este tipo de estructuras, y Wang et al. [32], que obtienen dichas esferas al utilizar glicina como aditivo de síntesis mientras que en su ausencia obtienen partículas planas discretas. En el caso de Liu et al. [2] sintetizan nanopartículas esféricas en presencia de polisorbato (Tween 80) y Kiani et al. [3] emplean el CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) como surfactante para obtener pequeños tamaños de partícula.

Además de la precipitación química y de la síntesis solvotermal, existen otros métodos de síntesis que han ido cobrando fuerza a lo largo de los últimos años como son la síntesis electroquímica o la síntesis asistida por microondas o ultrasonido [14, 16, 41-45]. En general, el producto principal en estos casos es el α -

Ni(OH)_2 por lo que se requiere una etapa posterior de envejecimiento para llegar al polimorfo beta.

1.2. Síntesis de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$

La síntesis electroquímica de la fase alfa del hidróxido de níquel [41-43] transcurre a través del proceso de reducción de los iones nitrato (NO_3^-), en ausencia de los cuales no se produce la precipitación [41]. Dicha reducción genera iones hidroxilo en el entorno del cátodo que se combinan con los iones metálicos para formar el hidróxido de níquel. Portemer et al. estudiaron la influencia de la temperatura en la síntesis electroquímica de esta fase y observaron que por encima de 60 °C se obtenía una mezcla de fases α y β con una baja reproducibilidad del método mientras que para temperaturas inferiores se podía obtener la fase alfa sin mezcla de fases [42]. En el caso de la síntesis asistida por microondas, que puede considerarse un proceso de síntesis solvothermal en el que se aplica radiación por microondas en lugar de usar un horno eléctrico, también se puede obtener la fase alfa del hidróxido de níquel ya que los tiempos empleados y los gradientes de temperatura son mucho menores que para la síntesis solvothermal convencional, lo que permite frenar la evolución a la fase beta [16].

Por último, respecto a la síntesis de hidróxido de níquel asistida por ultrasonido las extraordinarias condiciones alcanzadas mediante esta técnica, que serán descritas en detalle más adelante, han permitido aislar la fase alfa del hidróxido de níquel partiendo de diferentes sistemas químicos. Por un lado Vidotti et al. obtienen nanopartículas semicirculares a partir de una disolución de nitrato de níquel (II) en presencia de amoníaco mientras que Jeevanandam et al. llegan hasta el mismo producto a través del método de descomposición de la urea asistido por ultrasonido [14, 44, 45]. Como ya se mencionó anteriormente [29], la fase alfa también puede

ser sintetizada mediante precipitación química del cation Ni^{2+} variando las condiciones de temperatura del proceso. El empleo de distintos aditivos durante la precipitación química también puede llevar a la obtención de esta fase turbostrática. Así, Liu et al. utilizan CTAB en una mezcla de ciclohexano y *n*-butanol ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ y $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) para obtener nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ planas con una baja aglomeración, mientras que Cao et al. son capaces de obtener la fase alfa pura o mezclas de alfa y beta dependiendo de la cantidad de CTAB añadido [46, 47]. El uso de otro tipo de aditivos como el HPMC (hidroxipropilmetilcelulosa) o el PABA (ácido p-aminobenzoico) permiten también estabilizar el polimorfo alfa del hidróxido de níquel [17, 48]. Respecto a la síntesis solvotermal, Yang et al. sintetizan $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ utilizando etilenglicol como medio líquido y acetato de níquel como precursor metálico. En este caso, la obtención de dicha fase queda determinada por la duración del tratamiento térmico. Para un tiempo de 3.5 h el producto obtenido resulta ser la fase alfa sin impurezas mientras que para tratamientos más prolongados se genera una mezcla de fase alfa y níquel metálico [49].

1.3. Síntesis asistida por ultrasonido

El empleo de ultrasonido para la generación de reacciones químicas se conoce con el nombre de sonoquímica y consiste en la aplicación de ultrasonido a un medio líquido. La frecuencia del ultrasonido se encuentra comprendida entre 20 kHz y 10 MHz y lleva asociada una longitud de onda de entre 7,5 y 0,015 cm, si se toma como valor medio de la velocidad del sonido en un medio líquido los 1500 m/s [50]. Teniendo en cuenta estos valores de longitud de onda, no existe ninguna interacción directa a nivel molecular entre la radiación ultrasónica y las especies químicas presentes en el medio líquido pero dicha radiación es susceptible de

generar una serie de fenómenos físicos capaces de alterar la naturaleza química del sistema, de entre los cuales, la cavitación acústica es el de mayor importancia.

El fenómeno conocido como cavitación consiste en la formación de huecos o burbujas producidos por la “rotura” de un medio líquido y se genera cuando la presión alcanzada en el interior del líquido se encuentra suficientemente por debajo de la presión de vapor del mismo. Este fenómeno puede ser consecuencia de un flujo turbulento, una descarga eléctrica, la ebullición del propio líquido o la radiación acústica entre otros. Las primeras referencias sobre la cavitación datan de 1895 mientras Sir John I. Thornycroft y Sydney W. Barnaby estudiaban los problemas de erosión sufridos por las turbinas del buque H. M. S. *Daring* de la Armada Real Británica [51]. Durante sus investigaciones observaron que la acción mecánica generada por las hélices del barco al girar a elevada velocidad era capaz de romper la estructura del agua generando una serie de burbujas de gran tamaño que parecían ser las responsables de los problemas de erosión. Con el fin de encontrar una solución a este problema, Lord Rayleigh llevó a cabo una serie de experimentos en los que puso de manifiesto que la erosión era debida a las grandes presiones y temperaturas que se alcanzan cuando las burbujas generadas implosionan cerca o sobre la superficie de las hélices. En bases a estos trabajos, Lord Rayleigh postuló el primer modelo matemático sobre la cavitación que predice temperaturas de unos 10.000 K y presiones de unas 10.000 atm durante la implosión de las burbujas [52].

En el caso particular de la cavitación acústica, al hacer pasar una onda sonora a través de un medio líquido, las moléculas que forman el líquido sufren una serie de oscilaciones que se traducen en un aumento de presión. A la presión ambiental inicial (en este caso presión hidrostática (P_h)) se suma la presión acústica (P_a), que dependerá de la radiación aplicada ya que es función de la frecuencia del ultrasonido. La presión total sobre el líquido queda entonces definida como [53]

$$P = P_h + P_a$$

y el término de la presión acústica, P_a , en función del tiempo como

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft$$

donde P_A es la amplitud de la onda, f es la frecuencia y t es el tiempo.

Durante el ciclo de compresión de la onda la distancia entre las moléculas disminuye y éstas experimentan una presión positiva mientras que durante el ciclo de expansión (o rarefacción) dicha distancia se hace mucho mayor y las moléculas sufren una presión negativa (fig. 1.5). Si dicha presión negativa es suficientemente elevada, puede llegar a sobrepasar la distancia de equilibrio que mantiene unidas las moléculas del líquido, por lo que este sufrirá una rotura en su estructura y formará las burbujas de cavitación. El colapso o implosión posterior dependerá del entorno de la burbuja así como de la propia radiación acústica y se producirá durante el ciclo de compresión generándose una serie de condiciones de alta energía que favorecen la generación de reacciones químicas.

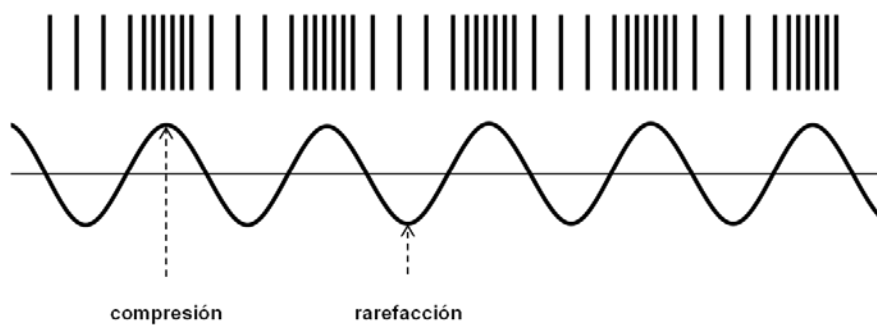


Figura 1.5. Representación gráfica de una onda acústica.

La cavitación acústica consta de tres etapas: la nucleación, el crecimiento y la implosión de la burbuja de cavitación (fig. 1.6). Para llevar a cabo la rotura del medio líquido y generar burbujas de cavitación, es necesario sobrepasar las fuerzas

de cohesión que mantienen unidas las moléculas del líquido. En el caso de trabajar con agua pura, se deberían alcanzar presiones de hasta 1500 atm pero, experimentalmente, se ha demostrado que no es necesario llegar más allá de 20 atm. Esto lleva a pensar que, al igual que en la fractura de sólidos, la nucleación de las burbujas de cavitación se lleva a cabo en los “defectos” o puntos débiles de la estructura del líquido, como impurezas, pequeñas burbujas procedentes de fenómenos de cavitación anteriores o burbujas atrapadas en partículas sólidas. Una vez generada la burbuja su evolución dependerá del entorno en el que se encuentre así como de la intensidad de la radiación acústica. A elevada intensidad de la radiación el crecimiento es demasiado rápido por lo que la burbuja no es capaz de contraer durante el ciclo de compresión y puede ascender hacia la superficie del líquido sin ninguna dificultad. Sin embargo, a menores intensidades se puede generar un crecimiento más controlado y la burbuja puede expandirse y contraerse un número elevado de veces durante el ciclo de la onda acústica hasta adquirir un tamaño en resonancia con dicha onda [54]. Una vez alcanzado ese tamaño, que dependerá de la frecuencia del ultrasonido, la burbuja es capaz de absorber energía de la propia radiación y seguir creciendo hasta alcanzar un tamaño máximo donde ya no es capaz de seguir absorbiendo más energía y acaba colapsando.

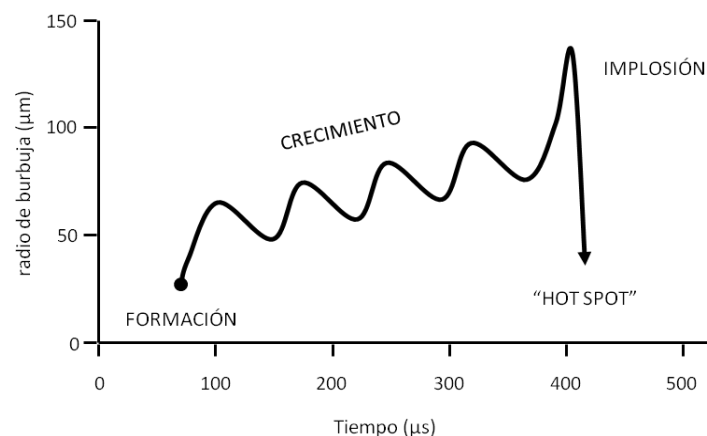


Figura 1.6. Esquema de la formación, crecimiento e implosión de una burbuja de cavitación en función del tiempo.

Como se mencionó anteriormente, las burbujas de cavitación implosionan durante las etapas de compresión de la onda acústica dando lugar a una serie de condiciones de alta energía que favorecen la generación de reacciones químicas. Siempre que un gas se somete a compresión se genera calor que en este caso puede difundirse a través del seno del líquido. Sin embargo, en el caso de líquidos irradiados con ultrasonido, el colapso de la burbuja se produce a una mayor velocidad que el transporte de la energía generada a través del medio líquido, por lo que se generan los conocidos como “hot spot” o puntos calientes de muy corto tiempo de vida. Éstos son considerados, hasta la fecha, como los responsables de las reacciones sonoquímicas. Con el objetivo de probar la existencia de dichos puntos calientes, Suslick y col. [55] llevaron a cabo una serie de reacciones sonoquímicas midiendo la velocidad de sustitución de ligandos en carbonilos metálicos y consiguieron cuantificar las temperaturas alcanzadas, no solo en la zona efectiva de la implosión de la burbuja, sino también en la zona de transición entre la burbuja y el seno del líquido. Las temperaturas medidas resultaron ser de 5200 ± 650 K para la zona gaseosa (correspondiente a la zona de la implosión) y de ~ 1900 K para la zona de líquido colindante. Teniendo en cuenta esos valores experimentales y usando un modelo teórico basado en la transferencia de calor a lo largo del medio, concluyeron que la zona líquida que rodea la burbuja y que experimenta el calor generado por la implosión está en torno a los 200 nm de diámetro y presenta un tiempo de vida inferior a 2 μ s. En base a estos descubrimientos se considera que existen tres zonas en las que los efectos mecánicos o químicos derivados del ultrasonido pueden ser efectivos a la hora de generar cambios físicos o químicos en el sistema [53]:

- El interior de la burbuja de cavitación que puede ser considerado como un reactor por las condiciones que se alcanzan. Por lo general, las burbujas contienen en su interior vapor o sustancias volátiles que provienen del medio

líquido y que alcanzan altos valores de presión y temperatura durante el momento de la implosión. Estas condiciones tan extremas pueden generar radicales por la fragmentación de especies y son estos radicales, recién formados, los que dan lugar a las diferentes reacciones químicas. Así, por ejemplo, cuando el agua se somete a la acción de ultrasonido se generan radicales libres $\text{OH}\cdot$ o $\text{H}\cdot$ que propician reacciones de oxidación-reducción en el medio líquido.

- La zona líquida adyacente a la burbuja donde la temperatura alcanza los 1900 K.
- Las inmediaciones de la burbuja donde se producen elevadas fuerzas de cizalla debidas a la implosión de la burbuja. Una vez colapsada la burbuja, el espacio que esta ocupaba es llenado súbitamente por el líquido que estaba a su alrededor. Las fuerzas de cizallas generadas por este fenómenos son lo suficientemente fuertes como para romper cadenas poliméricas presentes en el medio.

A pesar de esta distinción, las reacciones sonoquímicas pueden también diferenciarse por la naturaleza del medio en el que ocurren. De este modo se pueden llevar a cabo reacciones sonoquímicas homogéneas, cuando el medio es un líquido puro o una disolución homogénea, o procesos sonoquímicos heterogéneos, cuando existe más de una fase líquida o presencia de fases sólidas en el medio líquido.

- **Reacciones homogéneas:** Este tipo de procesos son considerados reacciones químicas. Se trata de reacciones en las que se generan radicales libres debido a las altas presiones y temperaturas que se alcanzan en el momento de la implosión de la burbuja y que son susceptibles de reaccionar con otras especies químicas en el medio. Algunos ejemplos son la sonólisis del agua, la

fragmentación de alcanos lineales o la liberación de yodo a partir de yoduro potásico [53, 54, 56].

- Procesos heterogéneos: En este caso no se consideran reacciones químicas en sí sino procesos físicos. Cuando una burbuja implosiona en las cercanías de una interfase líquido-líquido o sólido-líquido (fig. 1.7), la baja simetría del entorno en el momento de la implosión hace que la burbuja sufra una enorme deformación y que se generen corrientes de líquido hacia dicha interfase con velocidades superiores a los 100 m/s [53, 54].

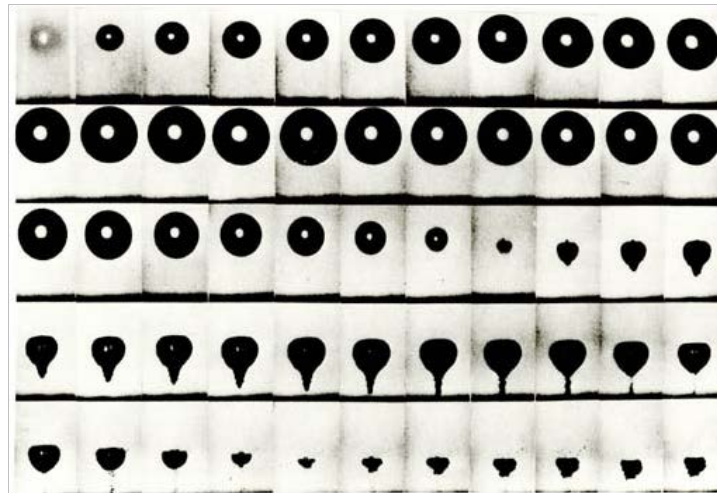


Figura 1.7. Ciclo de vida de la burbuja de cavitación donde se observa su deformación al colapsar en las proximidades de una superficie sólida [57].

De entre este tipo de procesos cabe destacar:

- Generación de emulsiones. Se da en sistemas líquido-líquido para incrementar la reactividad en mezclas de líquidos inmiscibles. Esta técnica es empleada en la industria alimentaria desde hace años para crear determinados productos como salsas o mayonesas. La inyección de las corrientes de líquido a través de la interfase líquido-líquido genera emulsiones más estables y de menor tamaño que las obtenidas por otras técnicas convencionales. El pequeño tamaño de estas

emulsiones hace que en algunos casos no sea necesaria la utilización de surfactantes para su estabilización.

- Reacciones en presencia de metales. En este caso se trata de sistemas sólido-líquido y el metal puede ser consumido como reactivo o utilizado como catalizador del proceso. En ambos casos el empleo de ultrasonido mejora la eficiencia del proceso ya que permite la “limpieza” de la superficie metálica por la acción de las corrientes generadas tras la implosión aumentando la efectividad del mismo.
- Dispersión de polvos en suspensión. Aunque las reacciones ocurridas en el seno de una suspensión dependan en gran medida del área superficial y de la capacidad de transferencia de masa a lo largo del sistema, la velocidad y la eficacia en la dispersión del medio se ve incrementada por el empleo de ultrasonido.

Factores que afectan al fenómeno de la cavitación:

Degasificación del sistema: la presencia de gases en el medio líquido reduce drásticamente el límite de cavitación, que se puede definir como la presión necesaria para llevar a cabo la generación de burbujas, ya que actúan como puntos débiles o defectos sobre los que producir dichas burbujas. Si se lleva a cabo la degasificación del medio o se produce un aumento de presión (que a la larga deriva en la disolución de gases en el seno del líquido) el límite de cavitación aumenta haciendo necesario aumentar la presión acústica para producir cavitación.

Presencia de partículas sólidas: Un líquido desprovisto de partículas sólidas presenta un límite de cavitación mucho mayor que con partículas en suspensión. El mecanismo de formación de burbujas en este caso se basa en la existencia de pequeñas grietas o rugosidades en la superficie del sólido que esconden pequeñas burbujas de vapor atrapadas en su interior. Cuando se produce el ciclo de

rarefacción de la onda acústica, la presión en el medio líquido disminuye haciendo que la interfase sólido-gas se haga cada vez más convexa reduciendo su ángulo de contacto hasta conseguir que se forme una burbuja que se desprenda de la partícula sólida (esquema). Greenspan y Tschiegg [58] evaluaron el límite de cavitación para diferentes medios líquidos llegando a alcanzar valores de hasta 200 atm en el caso de agua ultrafiltrada, muy lejos del valor teórico de 1500 atm, debido a la imposibilidad de eliminar por completo todo resquicio de partículas sólidas del medio.

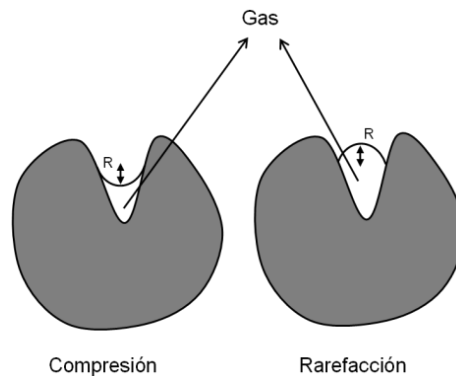


Figura 1.8. Formación de burbujas a partir de los gases atrapados en la superficie de impurezas sólidas presentes en el medio líquido.

Viscosidad del medio líquido: Un aumento en la viscosidad del medio líquido produce un aumento en las fuerzas de cohesión de las moléculas del líquido por lo que el límite de cavitación se ve nuevamente incrementado haciendo necesario aumentar la presión acústica aplicada para generar cavitación.

Frecuencia de la radiación: Para que se produzca la rotura del líquido y se genere una burbuja de cavitación es necesario que la fase de rarefacción de la onda acústica dure un tiempo mínimo determinado. La duración de dicha fase depende de la frecuencia de la radiación, así, para frecuencias de 20 kHz la fase de rarefacción dura alrededor de 12.5 μ s, tiempo suficiente para generar la burbuja, mientras que para frecuencias de 20 MHz, la duración de la fase es de 0.025 μ s,

demasiado corta como para generar cavidades. Teniendo en cuenta que un aumento en la frecuencia disminuye la posibilidad de generar burbujas, en el caso de trabajar con altas frecuencias se necesitará aumentar la intensidad de la radiación, es decir, la amplitud de la onda, para poder generar cavitación.

Temperatura: En general un aumento de la temperatura conlleva una disminución del límite de cavitación asociado a la disminución de la tensión superficial (σ), la presión de vapor (P_v) y/o la viscosidad (η).

Para que una burbuja de radio R_0 se mantenga en equilibrio dentro de un medio líquido, las fuerzas internas que sufre la burbuja (presión gaseosa (P_g) y presión de vapor (P_v)) deben contrarrestar las fuerzas externas que actúan sobre ella (presión hidrostática (P_h) y efectos derivados de la tensión superficial ($2\sigma/R_0$)), es decir

$$P_v + P_g = P_h + 2\sigma/R_0$$

En aquellos casos en los que $P_v + P_g > P_h + 2\sigma/R_0$, la burbuja sufrirá una expansión, y cuando $P_v + P_g < P_h + 2\sigma/R_0$, sufrirá una compresión. En el caso hipotético en el que la presión gaseosa y la tensión superficial tiendan a cero, la burbuja sufrirá una expansión siempre y cuando la presión de vapor sea mayor que la presión hidrostática ($P_v > P_h$). Si se considera la aplicación de ultrasonido al medio líquido, la presión externa pasará a ser $P_h + P_a$, donde $P_a = P_A \sin 2\pi ft$ es la presión acústica y toma un valor positivo durante el ciclo de compresión y negativo durante el de rarefacción. De esta manera, si se sigue despreciando la tensión superficial y la presión gaseosa, la expansión se producirá siempre y cuando

$$P_v > P_h - P_a$$

Llegado a este supuesto, si se trabaja con agua, cuya presión de vapor aumenta con la temperatura ($P_{v(100\text{ }^\circ\text{C})} = 1\text{ atm}$ mientras que $P_{v(25\text{ }^\circ\text{C})} = 0.023\text{ atm}$) podríamos decir que cuanto mayor es la temperatura, menor ha de ser la presión acústica

alcanzada para generar burbujas de cavitación. Es decir, a mayor temperatura, menor límite de cavitación.

Cuando se incorpora a la ecuación el término de la tensión superficial, la burbuja de cavitación se formará siempre y cuando se cumpla

$$P_v - 2\sigma/R_0 = P_v' > P_h - P_a$$

En función de esa ecuación, cuanto menor sea la tensión superficial del líquido mayor será el término P_v' y menores valores de P_a serán necesarios para generar cavitación. De esta ecuación se puede extraer que aquellos líquidos que presenten elevadas presiones de vapor y/o bajas tensiones superficiales presentarán menores límites de cavitación.

Por último, en cuanto a la viscosidad del medio líquido, ya se ha mencionado que cuanto mayor es este parámetro, mayor ha de ser la presión acústica aplicada para generar cavitación. En el caso particular del agua, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura haciendo que el límite de cavitación también disminuya.

Sin embargo, el hecho de aumentar la temperatura disminuye drásticamente los efectos de la cavitación. Un aumento de la temperatura del sistema conlleva un aumento de la P_v , que es inversamente proporcional a la temperatura y presión alcanzadas en el interior de la burbuja en el momento de la implosión. Cuanto mayor sea P_v , menor será el efecto generado por la burbuja y menor será el rendimiento del proceso. Esto implica que para alcanzar un mayor rendimiento se deben emplear líquidos con bajas presiones de vapor o bajas temperaturas durante el proceso.

Rendimiento del proceso: Ya ha quedado patente que el requisito indispensable para generar burbujas en un medio líquido por la acción del ultrasonido es superar

su límite de cavitación. Una vez superado este límite, el tamaño de la zona de cavitación dependerá de la intensidad de la radiación aplicada. Cabría esperar que un aumento en la intensidad generase un aumento en los efectos químicos producidos por la cavitación, es decir, en el rendimiento del proceso. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que esto ocurre sólo hasta un cierto valor a partir del cual el rendimiento decrece de nuevo [59, 60]. De acuerdo con Mason y Lorimer [53], a medida que aumenta la intensidad de la radiación acústica se incrementa considerablemente el número de burbujas de cavitación y se genera un efecto de apantallamiento que impide la transmisión efectiva de la radiación acústica al medio líquido lo que hace que disminuya el rendimiento del proceso. Por su parte, Fogler et al. observan que para la hidrólisis de acetato de metilo la intensidad a la que se alcanza el máximo rendimiento depende de la temperatura del sistema [60].

1.4. Síntesis de nanopartículas asistida por ultrasonido

Existen dos aproximaciones claramente diferenciadas para la obtención de sistemas nanoparticulados, la aproximación top-down y la aproximación bottom-up. La aproximación top-down parte de estructuras grandes en estado sólido (bulk materials) y emplea métodos físicos como la molienda, bien sea con molino de bolas o de atrición, para ir reduciendo el tamaño hasta la escala nanométrica. Por el contrario, la aproximación bottom-up se basa en la construcción de nanoestructuras "pieza a pieza" y se aborda desde la síntesis controlada de las nanopartículas, generalmente a partir de sustancias precursoras en medio líquido o gaseoso. El principal problema de la aproximación top-down es la incorporación de impurezas debido a los materiales empleados durante la molienda y las imperfecciones aparecidas sobre la superficie de las nanopartículas obtenidas. En el caso de la

aproximación bottom-up pueden obtenerse materiales más homogéneos en composición y con un menor número de defectos para lo cual es importante conocer los mecanismos de cristalización que permiten la formación de las nanopartículas en el medio líquido.

Esta ampliamente aceptado que la cristalización consta de dos etapas, la nucleación y el posterior crecimiento de los núcleos ya formados. En lo referente a la nucleación, existen dos aproximaciones, en base al equilibrio cinético o al equilibrio termodinámico. En la primera, los núcleos se obtienen mediante la limitación de reactivos o el confinamiento espacial, mientras que en la segunda, es necesario generar una sobresaturación del medio para que se produzca la nucleación. Por otro lado, en función del medio en el que se produzca, se puede encontrar otra clasificación (fig. 1.9) [61]. En ausencia de toda superficie sólida se produce la nucleación homogénea. Si existen interfases sólido-líquido se pueden dar dos tipos de nucleaciones, la heterogénea, que se produce sobre impurezas, sustratos o las paredes del propio recipiente, y la secundaria, que se produce sobre cristales ya formados. Tanto la nucleación homogénea como la heterogénea son consideradas nucleaciones primarias.

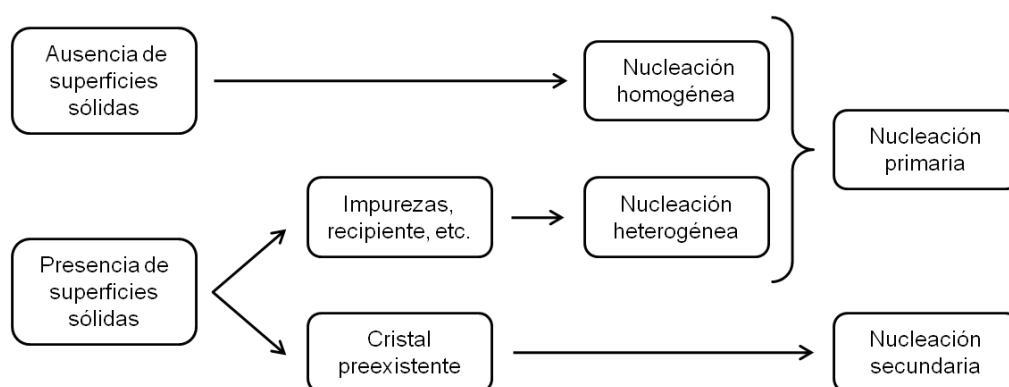


Figura 1.9. Tipos de cristalización.

En la práctica la nucleación homogénea es poco probable, ya que las irregularidades de las paredes del recipiente pueden actuar como puntos de

nucleación y además se requieren altos niveles de sobresaturación del medio líquido. Esta sobresaturación se puede alcanzar disminuyendo la solubilidad del soluto en el disolvente o disminuyendo la temperatura del proceso. Cuando la concentración de una sustancia en un medio líquido sobrepasa el límite de solubilidad o la temperatura disminuye por debajo del punto de transformación de fases, el medio se satura, la energía libre de Gibbs del sistema aumenta y este segrega soluto fuera de la disolución para disminuirla. La reducción de esta energía libre de Gibbs es la fuerza impulsora de la nucleación y del posterior crecimiento de los cristales [31].

La variación en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de fase sólida en el medio viene definida como:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma)$$

donde C es la concentración del soluto, C_0 es la concentración en el equilibrio, también definida como solubilidad, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico y σ es la sobresaturación y equivale a $(C - C_0)/C_0$. De acuerdo a esta expresión, si no existe sobresaturación del medio líquido, la energía libre de Gibbs se convierte en cero y por tanto no se produce la nucleación. Sin embargo, en los casos en los que $C > C_0$, el término ΔG_v toma un valor negativo y la nucleación ocurre de manera espontánea. A medida que se produce la nucleación disminuye la energía libre de Gibbs, o energía volumétrica ($\Delta \mu_v$), pero la formación de nuevas superficies en el seno del líquido implica un nuevo término de energía superficial ($\Delta \mu_s$), que aumenta al aumentar el número de núcleos. La figura 1.10 muestra la variación de dichos términos energéticos en función del radio del núcleo formado así como la energía libre total ($\Delta G = \Delta \mu_v + \Delta \mu_s$).

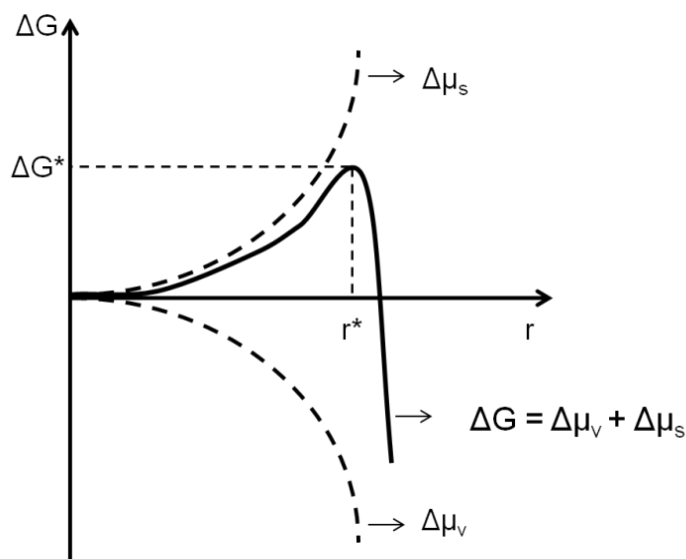


Figura 1.10. Esquema de la variación de energía volumétrica ($\Delta\mu_v$) y superficial ($\Delta\mu_s$), en función del radio de los núcleos [31].

Como se puede observar en la figura 1.10 es necesario alcanzar un radio mínimo determinado (r^*) para superar la barrera energética (ΔG^*) y que el núcleo formado sea estable y no se redisuelva. Si el tamaño del núcleo es inferior a r^* tenderá a redisolverse para minimizar la energía libre del sistema y si es mayor continuará creciendo. Puesto que el tamaño mínimo de nucleación (r^*) influirá en el tamaño final de las partículas es importante tratar de reducir la energía superficial de los núcleos en formación y aumentar la barrera energética lo que se puede lograr aumentando la sobresaturación o disminuyendo la temperatura.

Teniendo en cuenta lo anterior, para obtener nanopartículas con una estrecha distribución de tamaño, lo conveniente es generar el mayor número de núcleos en el menor tiempo posible y controlar después las etapas de crecimiento.

El crecimiento de los núcleos transcurre a través de cuatro etapas diferentes: i) creación de especies en crecimiento, es decir, de núcleos susceptibles de seguir creciendo, ii) difusión de especies en crecimiento desde el seno de la disolución hacia la superficie de las ya existentes, iii) adsorción de nuevas especies y iv)

incorporación permanente de dichas especies sobre la superficie. Las tres primeras etapas pueden considerarse como difusión, mientras que la última puede definirse como crecimiento controlado por procesos superficiales.

Aquellos procesos controlados por las etapas de difusión presentarán distribuciones de tamaño más estrechas cuanto mayor sea el radio mínimo de nucleación y mayor el tiempo de crecimiento. Cuando la difusión ocurre a gran velocidad, la concentración en la superficie de los núcleos se iguala a la del seno de la disolución y el crecimiento pasa a ser controlado por procesos superficiales. En este caso se puede tener también dos mecanismos de crecimiento diferentes: el crecimiento mononuclear y el crecimiento polinuclear. En el primer caso las especies se van incorporando a la superficie formando capas. La formación de estas capas no se inicia hasta que la capa previa está completamente formada. Esto implica que a medida que aumenta el tiempo de crecimiento la distribución de tamaños se hace más ancha, es decir, no se favorece la obtención de muestras homogéneas. En el crecimiento polinuclear la concentración de especies en superficie es tan elevada que la formación de capas se superpone de tal manera que a medida que aumenta el tiempo la muestra se va homogeneizando y se llegan a alcanzar estrechas distribuciones de tamaño.

1.5. Cristalización inducida por ultrasonido

Existen numerosas evidencias acerca de la influencia de la radiación por ultrasonido en la cristalización en medio líquido [61-66]. Aunque los mecanismos de dichos procesos no están demasiado claros por el momento, parece ser que las altas tasas de enfriamiento obtenidas con la radiación ultrasónica, del orden de 10^7 – 10^{10} K/s, pueden generar un aumento en la sobresaturación del medio y que las altas presiones y temperaturas obtenidas, reducen la temperatura de cristalización

[61]. Por su parte, la barrera energética que es necesario superar para generar núcleos estables (ΔG^*) parece disminuir por los efectos de la cavitación lo que deriva en la obtención de núcleos de menor tamaño [62].

Los trabajos publicados sobre la cristalización inducida por ultrasonido se basan en la disminución de dos parámetros relacionados con la nucleación primaria: el tiempo de inducción y la anchura de la zona metaestable. El primero de ellos se refiere al tiempo que transcurre entre el momento en el que se alcanza la sobresaturación y la aparición de los cristales, y el segundo es una zona transitoria entre la sobresaturación y la zona estable, en la que la generación espontánea de cristales no es viable [61-65]. Para la mayoría de los autores, el empleo de ultrasonido disminuye el tiempo de inducción haciendo que aumente la nucleación primaria. Además, se produce una disminución de la zona metaestable, incluso en condiciones desfavorables, como a altas temperaturas, donde este tipo de nucleación no ocurre de manera espontánea, y se incrementa la tasa de nucleación secundaria. La obtención de cristales de menor tamaño, con mayor uniformidad y con una distribución más estrecha también es consecuencia del empleo de ultrasonido [61, 63, 64]. Sin embargo, parece existir un límite en la cantidad de potencia suministrada al sistema por debajo del cual no se favorece la nucleación primaria y se obtiene un menor número de núcleos de cristalización. Este hecho, que ha sido también observado para sistemas bajo agitación mecánica sin sonicación, se debe a que la simple perturbación física generada por el ultrasonido favorece la ruptura de los núcleos recién formados, lo que se traduce en una disminución de la cristalización del sistema [66].

Existe también una relación entre los parámetros asociados al ultrasonido y la cristalización. De acuerdo a los trabajos de Luque de Castro et al. un aumento en la intensidad de la radiación acústica aplicada conlleva un aumento en la tasa de nucleación, y un aumento en el área de la punta de la sonda de ultrasonido va

asociado a un flujo más homogéneo que se distribuye más uniformemente a lo largo del sistema. El volumen de muestra también influye en el resultado final ya que a medida que este aumenta, la propagación del sonido hacia las zonas más lejanas de la fuente ultrasónica se ve limitada, disminuye la tasa de nucleación y se generan cristales de mayor tamaño [61].

En cuanto a la etapa de crecimiento, se puede modificar la potencia suministrada para tratar de controlar el tamaño de partícula final. Por lo general, un aumento en la potencia del ultrasonido genera cristales más cortos y de mayor grosor, debido a fenómenos de transporte de masa que se ven favorecidos en estas condiciones. Al aumentar la potencia, aumenta la energía cinética de las moléculas en disolución que tienden a moverse con mayor velocidad. Esto favorece las colisiones con los cristales ya formados y la incorporación de dichas moléculas a la superficie de los mismos. Sin embargo, el aumento de las colisiones entre partículas va asociado a fenómenos de erosión por lo que las partículas obtenidas tienden a ser de menor tamaño a medida que aumenta la potencia de la radiación y las colisiones entre partículas.

Además de los efectos en la cristalización, también se ha descrito un efecto beneficioso en la prevención de la aglomeración ya que las condiciones que se generan tras la implosión de las burbujas de cavitación hacen que el contacto entre partículas sea más corto de lo habitual y se disminuya la interacción que las mantenga unidas.

Capítulo 2. Procedimiento experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se recogen las condiciones experimentales de los ensayos llevados a cabo durante la realización de este trabajo y se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los productos y materiales obtenidos.

2.1. Síntesis de polvos de hidróxido de níquel y de níquel metálico

2.1.1. Síntesis de los polimorfos alfa y beta del hidróxido de níquel

En base a la diferente estabilidad que presentan las fases polimórficas del hidróxido de níquel (α - y β -Ni(OH)₂), se han planteado dos rutas sintéticas diferentes dependiendo del producto deseado. En ambos casos el método de síntesis se basa en la precipitación del catión Ni²⁺ en medio acuoso asistida por ultrasonido. Como fuentes de ultrasonido se han empleado dos generadores diferentes (fig. 2.1): una sonda de 24 kHz con una potencia externa de 400 W con un sonotrodo H14 de titanio de 14 mm de diámetro (UP 400s, Dr. Hielscher, Alemania) y otra sonda de 20 kHz con una potencia externa de 200 W y una punta plana de titanio T13 de 13 mm de diámetro (Sonopuls HD 2200, Bandelin electronic, Alemania).



Figura 2.1. a) Sonda UP 400s con sonotrodo de titanio de 14 mm de diámetro, b) sonda SONOPULS HD 2200 con punta de titanio de 13 mm de diámetro y controlador externo.

La cantidad de energía que puede transmitir una sonda ultrasónica a través de la punta del sonotrodo se mide en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Para determinar experimentalmente este parámetro, que depende de la amplitud utilizada, es necesario calibrar la sonda de ultrasonido. Para ello se emplea un método calorimétrico que consiste en medir, en un recipiente Deward, la temperatura de una masa conocida de agua a intervalos de 30 s durante un tiempo mínimo de 3 min para diferentes amplitudes de la sonda de ultrasonido. Una vez hechas las medidas se representa la temperatura (T) registrada a los distintos tiempos (t) y se ajustan los datos a un comportamiento lineal. Con la pendiente de la curva y la masa de agua empleada se calcula la cantidad de calor (Q) según la ecuación:

$$Q \text{ (W)} = 4.18 \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right] * m \text{ (g)} * \frac{\Delta T \left[^\circ\text{C} \right]}{\Delta t \left[\text{s} \right]}$$

donde $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ es la pendiente de la recta, m es la masa del agua, y 4.18 es su capacidad calorífica (las unidades de cada término se muestran entre corchetes en la fórmula). Una vez obtenidos los valores de Q para diversas amplitudes (A) se representan los datos y se ajustan a una recta. La ecuación de dicha recta permite conocer la cantidad de calor suministrado para cualquier valor de amplitud por el

sonotrodo de área conocida. La figura 2.2 muestra los datos de calibración de ambas sondas. Se puede observar que la sonda UP 400s no presenta un comportamiento lineal por lo que en los casos en los que se ha utilizado este generador sólo se ha trabajado a amplitud máxima (100 %) donde $Q=99.92$ W.

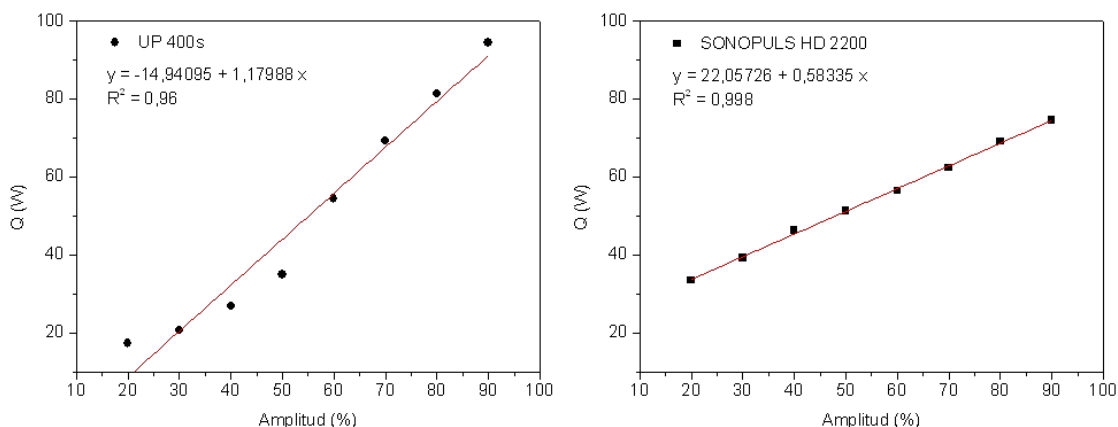


Figura 2.2. Calibración de las sondas de ultrasonido empleadas en este trabajo.

Los reactivos empleados en ambos casos han sido nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9 % de pureza, Panreac, España) y amoníaco (NH_3 , PA, 25 %, Panreac, España) en distintas concentraciones. Todos los ensayos han sido llevados a cabo utilizando un vaso de precipitados de vidrio abierto a la atmósfera e introduciendo la sonda hasta aproximadamente media altura del líquido. Los polvos, una vez sintetizados, han sido filtrados utilizando filtros de tipo polimérico de tamaño de poro $0.22 \mu\text{m}$ (Millipore, Estados Unidos) y lavados con una disolución acuosa a pH ~ 10 de hidróxido de tetrametilamonio (HTMA, solución al 25 % p/p en agua, Sigma-Aldrich, Estados Unidos). Posteriormente se han secado en una estufa a 60°C durante 2 h.

Para la ruta 1 de síntesis se somete una disolución de amoníaco de concentración de 1.0 o 2.0 mol/L a radiación acústica y posteriormente se añade de una sola vez el nitrato de níquel en cantidad necesaria para alcanzar una concentración final de 0.65 mol/L. De esta manera se obtiene instantáneamente un precipitado de color

verde claro [67]. Para estandarizar el ensayo, la aplicación de ultrasonido se mantiene durante 60 seg después de mezclar los reactivos.

Para la ruta 2 de síntesis se disuelve el nitrato de níquel en cantidad necesaria para alcanzar una concentración de 0.1 mol/L en una disolución de amoníaco entre 0.5 y 2.0 mol/l. En estas condiciones se forman los complejos amoniacales de níquel (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$, que presentan una coloración azul característica. Una vez estabilizados estos complejos se aplica ultrasonido hasta alcanzar un valor de pH por debajo de 9 manteniendo el sistema en un baño de agua/hielo para evitar que se superen los 50 °C en el medio de reacción.

2.1.2. Síntesis de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ bajo la influencia de una corriente de aire y efecto de la temperatura*

* Esta parte del trabajo ha sido desarrollada en el grupo de investigación del Profesor Kenneth S. Suslick del Departamento de Química de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign (Estados Unidos) durante una estancia de 3 meses. El generador de ultrasonido utilizado en este caso es de 20 kHz con una potencia externa de 500 W y una punta de titanio de 13 mm de diámetro (VCX 500, Sonics and Materials, Inc. Estados Unidos). La calibración de dicha sonda, llevado a cabo por el mismo método calorimétrico que en los casos anteriores, se muestra en la figura 2.3. En estos ensayos de síntesis se ha utilizado la ruta 2 con una concentración de amoníaco de 2.0 mol/L y una de nitrato de níquel de 0.1 mol/L.

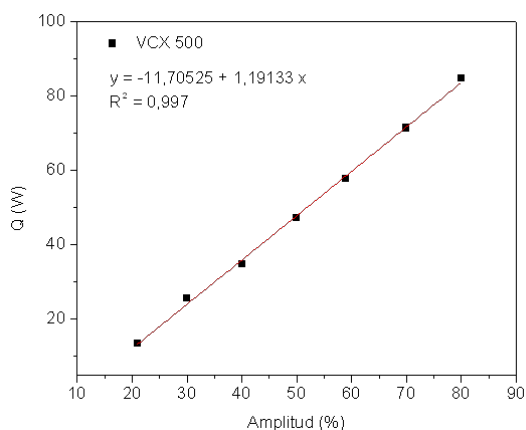


Figura 2.3. Calibración de la sonda VCX 500.

La síntesis se ha llevado a cabo en un recipiente cerrado utilizando una célula de Suslick (fig. 2.4), sumergida en un baño termostático a 5 °C, y a través de la cual se ha hecho pasar una corriente de aire para controlar la atmósfera del sistema. Las velocidades de flujo de aire utilizadas han sido 0.4 y 0.6 slpm (*standard liter per minute*) y las temperaturas se han variado entre 5 y 40°C.

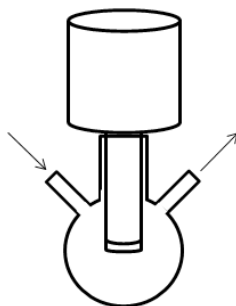


Figura 2.4. Esquema del montaje del sistema cerrado compuesto por la sonda de ultrasonidos y la célula de Suslick. Las flechas indican la dirección del flujo de aire.

2.1.3. Obtención de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ con aditivos de síntesis:

Los aditivos utilizados para estudiar su efecto en el tamaño y la morfología de las partículas de síntesis han sido:

- Polivinilpirrolidona (PVP, $M_w = 25000$, Merck, Estados Unidos).
- Alcohol Polivinílico (PVA, $M_w = 31000-50000$, 87-89 %, Sigma-Aldrich, Estados Unidos).
- Ácido poliacrílico (PAA, solución al 63 % (p/p) en agua, $M_w = 2000$, Acros Organics, Bélgica).
- Glicina (GLY, PA, Panreac, España)
- Citrato (CIT, Citrato amónico tribásico, Fluka, Estados Unidos).

Todos ellos en grado reactivo. Las proporciones de los aditivos han ido variando dependiendo del ensayo, pero en todos los casos la adición del aditivo se realiza sobre la disolución de amoníaco antes de disolver la sal de níquel.

2.1.4. Obtención de níquel metálico*

* Esta parte del trabajo ha sido desarrollada en el grupo de investigación del Profesor Christos Argirusis de la NTUA (National Technical University of Athens (Grecia)) durante una estancia de 3 meses. En este caso se ha llevado a cabo la síntesis asistida por ultrasonido de níquel metálico por un método de reducción con dos agentes reductores diferentes:

- Borohidruro sódico (NaBH_4 , granulado fino para síntesis, Merck, Alemania).
- Hidrazina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, solución al 80 % en agua, Merck, Alemania).

En los casos en los que se ha utilizado NaBH_4 , se han realizado ensayos en amoníaco (1.0 mol/L), agua, etanol y acetona como medio de reacción. Para la hidrazina solo se ha empleado un medio alcohólico (etanol).

2.2. Caracterización de los polvos de síntesis

2.2.1. Difracción de Rayos X

En este trabajo de tesis se han empleado dos difractómetros similares modelo D8 Advance (Siemens-Bruker, Alemania) con distinto sistema de medida: por un lado un detector de ángulo rasante para análisis superficial, y por otro lado un difractómetro dotado de un dispositivo “Ojo de Lince” (para la captación de radiación difractada simultánea sobre un intervalo de $3^\circ 2\theta$) y de un sistema multicarga, para la realización de análisis de difracción en tiempos más reducidos. Ambos difractómetros emplean radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). El software informático utilizado para controlar el programa y la adquisición de datos ha sido el DIFFRACplus de la misma casa comercial.

Las condiciones de análisis han sido siempre un voltaje de 40 KV y una intensidad de 30 mA. Los difractogramas se registraron montando los polvos sintetizados en un portamuestras. Los intervalos de barrido fueron $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con un tamaño de paso de 0.05° (para el difractómetro monocarga) y de 0.1° (para el difractómetro multicarga). Las medidas se realizaron en registro continuo con rotación de las muestras de 15 rpm. Los espectros de los recubrimientos sobre sustratos planos se realizaron nivelando la superficie con el plano de incidencia sin efectuar presión sobre la superficie de medida.

Para la identificación y asignación de los picos se ha empleado la base de datos PDF maint y las fichas JCPDS (Joint Committee on Powders Diffraction Standards): 22-0444 (polimorfo alfa del hidróxido de níquel, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$), 14-0117 (polimorfo beta del hidróxido de níquel, $\beta\text{-Ni(OH)}_2$), 44-1159 (óxido de níquel, NiO) y 04-0850 (níquel metálico, Ni).

2.2.2. Superficie específica:

La superficie específica de los materiales en polvo se ha medido con un equipo Monosorb Surface Area MS-13 (Quantachrome Corporation, EEUU). Su funcionamiento se basa en la determinación de la cantidad de nitrógeno adsorbida/desorbida por la superficie del sólido en cuestión, mediante la variación de la conductividad térmica del gas durante dicho proceso. Una vez conocida la cantidad de nitrógeno adsorbida y desorbida se calcula la superficie específica aplicando la ecuación:

$$S_e = \frac{V_m \cdot S_o}{P}$$

donde S_o es la superficie ocupada por 1.0 ml de adsorbato, P es el peso de la muestra y V_m es el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido, que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET).

2.2.3. Densidad del polvo (ρ)

La densidad de los polvos se ha medido mediante el empleo de la picnometría de helio en un picnómetro Monosorb Multipycnometer (Quantachrome Corporation, EEUU).

La picnometría de gas determina el volumen de polvo mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de helio en una célula de referencia (P_1) de volumen conocido (V_R) y la presión ejercida por el mismo gas en una célula de la muestra problema (P_2) de volumen (V_C) que contienen el polvo que se desea determinar. El cálculo del volumen se obtiene aplicando la ley de los gases ideales:

$$V_p = (V_C - V_R) \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Conocido el volumen del polvo, V_p , y la masa de este introducida en el equipo, se puede calcular la densidad.

2.2.4. Diámetro BET

El diámetro BET es una medida indirecta del tamaño de partícula de los polvos que supone que los polvos son densos (no tienen porosidad cerrada al nitrógeno) y presentan morfología esférica. De este modo se establece la relación geométrica entre el diámetro de la partícula y la superficie específica mediante la ecuación [68]:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_e \cdot \rho}$$

donde S_e es la superficie específica calculada por el método BET y ρ la densidad del polvo. Este método de determinación del tamaño de partícula presenta varias fuentes de error, entre las que destacan el factor de forma de los polvos sintetizados.

2.2.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

La técnica de análisis térmico diferencial (ATD) registra la temperatura de la muestra y de un material de referencia, α -alúmina, durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento constante. En el caso de la termogravimetría (TG), se detectan las variaciones de peso de la muestra producidas durante el tratamiento térmico. En este trabajo se han utilizado estas técnicas para determinar los procesos de deshidratación y descomposición de las muestras sintetizadas.

Se ha empleado un analizador SDT Q600 de la casa TA Instruments que permite controlar el tipo de atmósfera durante el análisis. Este equipo tiene acoplado a la

salida de gases un analizador de infrarrojos (espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR) que permite realizar un seguimiento de la composición de los gases generados durante la termogravimetría. Los espectros FTIR se registran automáticamente. Los programas empleados para el análisis de los resultados han sido el Universal Analysis 2000 de TA Instruments (para las medidas de ATD-TG) y el Thermo Scientific Omnic 8 (para los espectros FTIR).

Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire y de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto hasta una temperatura máxima de 600 °C utilizando crisoles de alúmina.

2.2.6. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR se llevaron a cabo sobre las muestras en polvo diluyendo en KBr y fabricando una pastilla mediante presión. Dichos análisis se realizaron en un equipo Nicolet 20SXC Spectrometer de la casa Thermo Fischer Scientific (EEUU). Las medidas se registraron entre 400 y 4000 cm⁻¹.

2.2.7. Espectroscopia ultravioleta-visible

Esta técnica se basa en la posibilidad de generar saltos electrónicos desde el estado fundamental a estados excitados de mayor energía mediante la radiación de luz visible o UV. El análisis de los espectros obtenidos proporciona información sobre la estructura del compuesto (en nuestro caso sobre el entorno del catión Ni²⁺) y se emplea para calcular el band gap existente entre los distintos estados electrónicos.

Los espectros UV-Vis de los polvos de síntesis se han realizado en adsorción directa utilizando espectrofotómetro ultravioleta-visible modelo Lambda 950 (Perkin-Elmer Inc. Estados Unidos) con esfera integradora. La adquisición de datos se ha hecho en el intervalo 1000-200 nm y se han tomado valores cada 1 nm durante un tiempo de integración de 0.5 s. Los datos han sido tratados mediante la transformación matemática de Kubelka-Munk para calcular el band gap energético [69, 70].

2.2.8. Tamaño de partícula

El tamaño medio (D_{v50} y D_{n50}) y la distribución del tamaño de partícula de los distintos polvos se han obtenido empleando dos equipos diferentes en función del tamaño de dichos polvos:

Para partículas con tamaños comprendidos entre 0.20 y 880 μm se ha empleado un analizador Mastersizer S (Malvern Instruments, Reino Unido) con una unidad de dispersión en líquidos, basado en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS). La fuente de luz es un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm. El haz láser interacciona con las partículas de sólido en suspensión dispersándose a determinados ángulos dependiendo del tamaño de las partículas. El tratamiento de los datos se puede llevar a cabo empleando el modelo de Fraunhofer que no tiene en cuenta las propiedades ópticas de la muestra. Este modelo se aplica al análisis de polvos formados por varios compuestos y a muestras de tamaño micrométrico, ya que para tamaños submicrónicos genera importantes errores de medida. Para partículas submicrónicas es necesario emplear la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de la fase sólida dispersa y del medio de dispersión.

En este trabajo los polvos fueron dispersados en agua adicionando como dispersante la sal amónica de un ácido poliacrílico, (PAA, solución al 63 % (p/p) en agua, $M_w = 2000$, Acros Organics, Bélgica) y fueron sometidas, durante 5 minutos, a un baño de ultrasonidos para homogeneizar la mezcla. La concentración óptima de medida se ajustó en la propia unidad de dispersión para obtener una señal óptica adecuada.

Para partículas de menor tamaño, entre 0.6 nm y 6 μm , se ha empleado un analizador de tamaños modelo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), basado en la dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS, fig. 2.5). La fuente de luz es un láser de 633 nm. El análisis por dispersión dinámica de la luz, también llamada espectroscopia de correlación de fotones (PCS), mide el movimiento browniano de las partículas y lo relaciona con el tamaño de las mismas. Cuando un haz de luz incide sobre un grupo de partículas, estas dispersan la luz en todas las direcciones formándose un gran número de ondas de dispersión. Las diferentes ondas interaccionan entre sí constructivamente, es decir, sumándose, o destructivamente, cancelándose entre ellas. De este modo se obtiene un patrón luz-oscuridad formado por áreas iluminadas y áreas negras. A su vez, las partículas suspendidas en un medio no son estáticas, sino que están en continuo movimiento browniano, que dependerá de su tamaño. Las partículas pequeñas se mueven rápidamente mientras que las partículas grandes se mueven lentamente, por lo que se recogen fluctuaciones de la intensidad de los patrones luz-oscuridad. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad en el movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes- Einstein

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

donde $d(H)$ es el radio hidrodinámico de la partícula, D es el coeficiente de difusión translacional, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η la viscosidad.

El equipo Zetasizer Nano ZS mide la velocidad de la intensidad de las fluctuaciones y lo correlaciona con el tamaño de las partículas.

Dado el menor tamaño de los polvos y la precisión de la medida, la preparación de las muestras en este caso es mucho más delicada y depende de cada polvo, ya que, dada la naturaleza estacionaria de la medida, es necesario conseguir una perfecta dispersión de las partículas.

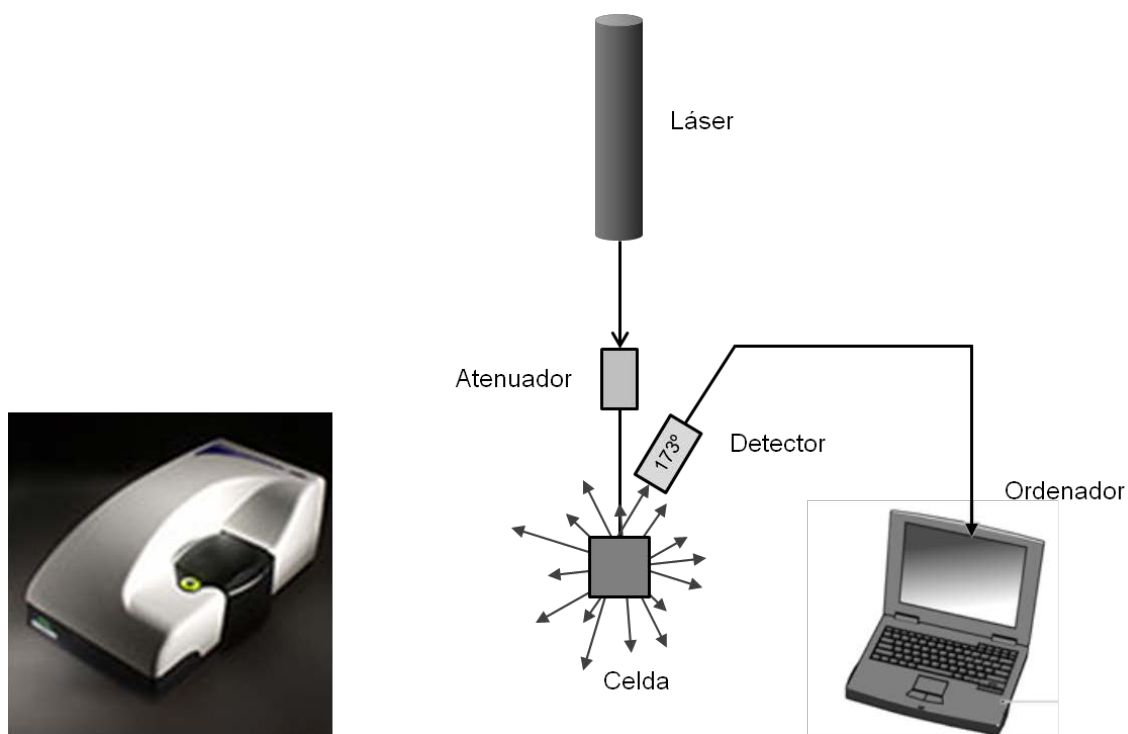


Figura 2.5. Fotografía y representación esquemática del equipo Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido).

2.2.9. Estabilidad coloidal. Medidas de potencial Zeta (ζ)

Las medidas de potencial zeta se han realizado utilizando también el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido). Este equipo realiza las medidas de potencial zeta combinando las técnicas de electroforesis y la velocimetría láser Doppler. En la velocimetría láser Doppler la luz dispersada por la muestra a un ángulo de 17° se combina con un haz de referencia provocando una serie de fluctuaciones en la intensidad de la señal. La velocidad de dichas fluctuaciones es proporcional a la velocidad con la que se mueven las partículas suspendidas en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico. Bajo este campo eléctrico las partículas en suspensión se desplazan hacia el electrodo de carga contraria y experimentan además un movimiento viscoso opuesto al anterior. Cuando ambas fuerzas se equilibran la partícula se mueve a una velocidad constante, conocida como *movilidad electroforética*. El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética mediante la ecuación de Henry,

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(K_a)}{3\eta}$$

donde ε es la constante dieléctrica, η la viscosidad, ζ el potencial zeta y $f(K_a)$ la función de Henry que, empleando la aproximación de Smoluchowski tiene un valor de 1.5.

Para efectuar la medida, se han preparado suspensiones de los polvos a analizar utilizando como vehículo de dispersión una disolución de cloruro potásico (KCl) de concentración 0.01 mol/L para mantener constante la fuerza iónica del medio y modificando el pH mediante la adición de HTMA. Como dispersante se han empleado la sal amónica de un ácido poliacrílico (PAA) de peso molecular $M_w=2000$.

2.2.10. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para examinar la morfología de los polvos de síntesis así como las superficies de los materiales conformados en verde por deposición electroforética y los conformados por colaje en molde de escayola y los sinterizados.

Se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo (FE-SEM) S-4700 (Hitachi, Japón), equipado con EDX que tiene una resolución de 1.5 nm. El voltaje de trabajo fue habitualmente de 20kV con una intensidad de corriente de 10 μ A.

Las muestras de polvo se han preparado mediante suspensión en agua (a pH=10 ajustado con HTMA) o etanol y se han homogeneizado mediante baño de ultrasonido. Una gota de esta suspensión se depositó sobre un portamuestras de vidrio y se dejó secar al aire. Posteriormente se metalizó con oro.

Los recubrimientos sobre sustratos de ITO y de cobre se han montado paralela y perpendicularmente al plano del depósito y se han metalizado. Para la observación se han montado directamente sobre el portamuestras del microscopio.

Las muestras sinterizadas se han embutido en una resina epoxi (Strauss, Alemania) activada por un endurecedor (Strauss, Alemania) en una relación 8:1, Las muestras, una vez embutidas, se desbastan y se pulen con polvo de diamante de 6, 3 y 1 μ m, utilizando una pulidora automática modelo Vibromet I (Buehler, Illinois, Estados Unidos) y alcohol etílico como lubricante. El proceso de pulido es seguido mediante microscopía óptica para ver la evolución de la muestra y una vez terminado el proceso, las muestras fueron también metalizadas previamente a su estudio microscopía electrónica.

2.2.11. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)

En el caso de las imágenes de TEM se han utilizado tres equipos distintos. Por un lado un microscopio H7100 (Hitachi, Japón) con filamento de wolframio trabajando a una tensión de 125 kV con resolución de punto de 40 Å. Por otro lado un TEM/STEM (JEOL 2100F) operando a 200KV con un cañón de emisión de campo (FEG), obteniendo una resolución de punto de 1.9 Å. y un TEM/STEM (JEOL 2100) operando a 200KV operando con filamento de LaB₆ y con la misma resolución de punto que el anterior. Los equipos de filamento se han empleado ya que pueden trabajar con menores intensidades de corriente, y de ese modo se suavizan los problemas de alteración de las muestras objeto de estudio al ser incididas por el haz de electrones.

Las muestras de polvo se han preparado depositando los polvos en suspensión en una película polimérica sobre rejilla de cobre, denominada piel, (Lacey carbon grid, LC200-Cu, Aname, USA) que se monta en el portamuestras.

2.3. Conformado de los polvos de síntesis

2.3.1. Obtención de materiales Al₂O₃/Ni mediante colaje en molde de escayola

Se han preparado suspensiones concentradas de Al₂O₃/Ni con un contenido en sólidos de entre el 20 y el 30 % (vol.) y con un 2 % (p/p) de níquel añadiendo los polvos sobre el líquido necesario con el dispersante incorporado y con agitación mecánica. Se ha añadido siempre en primer lugar el polvo minoritario. El dispersante utilizado ha sido el mismo que se ha empleado para las medidas de estabilidad de las suspensiones tal y como se describe en el capítulo correspondiente.

2.3.1.1 Medidas reológicas

Las medidas de reología de las suspensiones concentradas de alúmina-níquel realizadas en este trabajo permiten evaluar la viabilidad del método de colaje para la obtención de materiales compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$.

El comportamiento reológico de las suspensiones se ha registrado utilizando un reómetro Mars (Thermo Haake, Alemania) con cojín de aire. Este equipo permite realizar, medidas en modo de velocidad controlada (control rate, CR), donde se impone un gradiente de velocidad y se mide el esfuerzo resultante, y en modo de esfuerzo controlado (control stress, CS) en el que se varía de modo controlado el esfuerzo de cizalla y se registra el gradiente de velocidad que se produce.

Se ha utilizado un sensor de titanio del tipo doble cono-placa de 60 mm de diámetro (DC60/2 Ti) que sólo requiere de 5 ml de suspensión para realizar la medida. La apertura de medición es de $86\ \mu\text{m}$ (fig 2.6). La configuración cerrada del sistema de medida minimiza los errores debidos al secado de la muestra por evaporación.

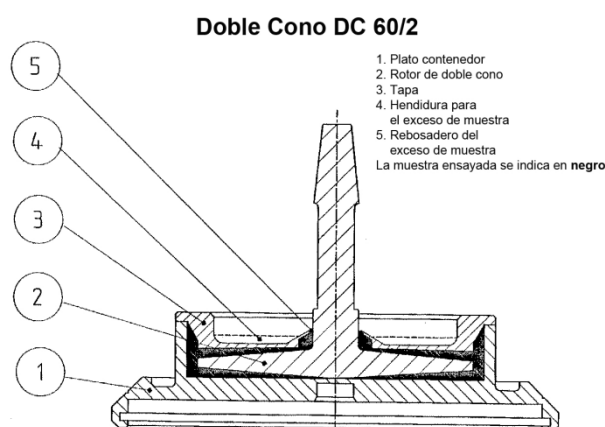


Figura 2.6. Esquema del útil de medida doble cono-placa empleado para registrar el comportamiento reológico de las suspensiones.

Se han realizados ensayos en el modo de velocidad controlada (CR) aplicando un incremento lineal de velocidad de cizalla desde 0 a $1000\ \text{s}^{-1}$ en 3 minutos, una

permanencia a la velocidad máxima de ensayo de 1 minuto, y un descenso lineal desde 1000 hasta 0 s⁻¹ en 3 minutos.

2.3.1.2. Colaje en molde de escayola

El conformado de las piezas en verde se ha llevado a cabo vertiendo las suspensiones dentro de cilindros de 3 cm de diámetro sobre moldes porosos de escayola. La ligera contracción obtenida durante el secado hace que se puedan extraer fácilmente. Una vez extraídas del molde las piezas, se dejan secar al aire al menos durante 24 horas. La densidad en verde de las muestras obtenidas se determinó por el método de Arquímedes en mercurio. Esta técnica consiste en medir el empuje que sufre una pieza, de peso conocido sumergida en mercurio, Para calcular la densidad relativa (ρ) se emplea la ecuación

$$\rho (\%) = \left(\frac{P_{\text{muestra}}}{P_{\text{empuje}} + P_{\text{muestra}}} \right) * \left(\frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{material}}} \right) * 100$$

donde P_{muestra} es el peso de la muestra, P_{empuje} es el empuje de la muestra sumergida en mercurio, ρ_{Hg} es la densidad del mercurio a la temperatura de medición, y ρ_{material} es la densidad teórica del material. La medida del peso y del empuje se realizaron con una balanza de ± 0.01 g de precisión.

2.3.1.3. Sinterización de los materiales obtenidos

Las piezas en verde se sinterizaron en atmósfera reductora (N₂/H₂) utilizando un horno de tubo de alta temperatura de atmósfera controlada (SFL Bristol, modelo SC 75-4/2/600, Reino Unido). El ciclo térmico empleado se recoge en la figura 2.7.

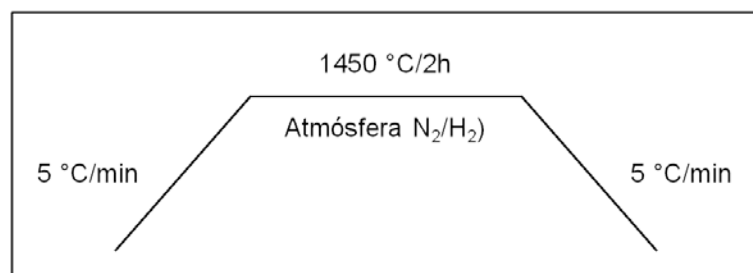


Figura 2.7. Ciclo de sinterización de las muestras Al₂O₃/Ni.

En todos los casos antes de iniciar el calentamiento el tubo del horno se purga haciendo vacío y rompiendo ese vacío con el gas utilizado para la sinterización. Las muestras, una vez sinterizadas se han caracterizado mediante mediadas de densidad por el método de Arquímedes en agua y en mercurio, y mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

2.3.2. Obtención de capas de β -Ni(OH)₂ por deposición electroforética:

La técnica de deposición electroforética (EPD) ha sido empleada para conformar capas de β -Ni(OH)₂ sintetizado con PVP como modificador de síntesis. Para realizar la EPD se ha utilizado un equipo de fabricación propia que consta de una celda electroforética, una fuente de potencia de alto voltaje (Keithley 2660, Estados Unidos) y un ascensor para extraer los electrodos a velocidad controlada (fig. 2.8a). A su vez la celda electroforética consiste en un vaso de precipitados en el que se introduce un volumen conocido de suspensión donde se sumergen los electrodos. La distancia entre electrodos es de 2 cm y se mantiene constante a lo largo de todos los ensayos (fig. 2.8b). Ambos electrodos se encuentran anclados al ascensor del equipo, que controla el sentido y la velocidad con que se introducen o extraen los electrodos de la celda.

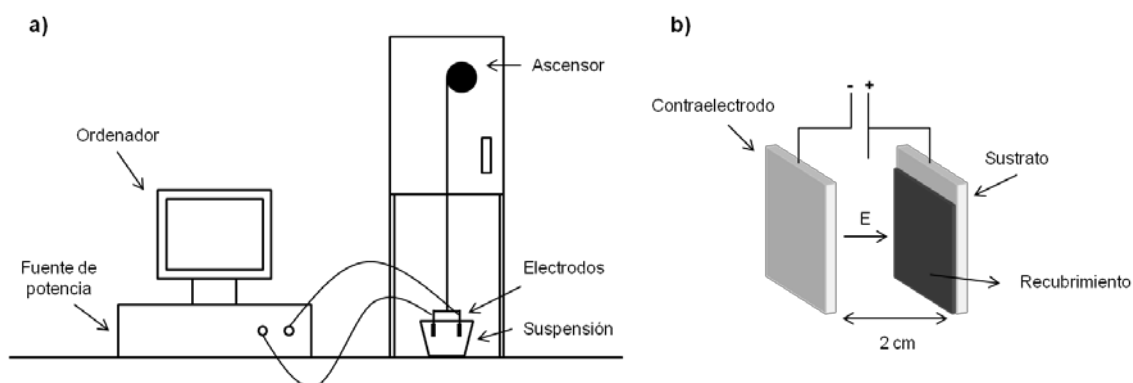


Figura 2.8. Representación esquemática del equipo de EPD (a) y esquema de la disposición de los electrodos dentro de la célula electroforética (b).

Los sustratos utilizados han sido por un lado lámina de vidrio con un recubrimiento conductor de óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide, ITO) de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, y por otro lado sustratos redondos de cobre con un diámetro de 12 mm. En este último caso antes de los ensayos se ha llevado a cabo la limpieza y activación de la superficie del sustrato mediante lavado por un procedimiento industrial.

En todos los casos el contraelectrodo ha sido una lámina de platino de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Para mantener la homogeneidad de la suspensión durante la deposición y evitar gradientes de concentración en el entorno del electrodo de trabajo, se ha mantenido durante el ensayo una agitación magnética a bajas revoluciones que no interfiere en el movimiento de las partículas durante el proceso.

La preparación de las suspensiones para los ensayos de EPD se ha llevado a cabo directamente desde el propio medio de post-reacción de la síntesis de la fase β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ con PVP. En todos los casos la suspensión obtenida durante la síntesis se ha diluido hasta alcanzar una concentración de 0.1 o 1 g/L (dependiendo del ensayo) y se ha empleado un volumen de 30 ml cada vez.

En los ensayos sobre ITO la dilución del medio de post-reacción se ha realizado con agua a pH 10 (ajustado con HTMA) y se ha aplicado 1 minuto de ultrasonido para homogeneizar la nueva suspensión. En el caso de los ensayos sobre sustratos de cobre la dilución se ha hecho utilizando etanol absoluto (Panreac, España) y se han llevado a cabo en presencia de negro de humo (CB, carbon black) y un surfactante comercial de fórmula $(C_2H_4O)C_{14}H_{22}O$ (Igepal CA 630 (Fluka, Estados Unidos) que ha permitido su integración en un sistema electroquímico con el fin de realizar medidas de capacidad de carga. En este caso se han hecho ensayos con un 95 % de $Ni(OH)_2$ y un 5 % de CB (Ni95CB5) y con un 80 % de $Ni(OH)_2$ y un 20 % de CB (Ni80CB20) (porcentajes en peso). La cantidad de Igepal utilizada ha sido siempre un 5 % en peso respecto al negro de humo.

Todas las capas obtenidas han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). La respuesta electroquímica de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de cobre han sido evaluados mediante ensayos de carga-descarga siguiendo la metodología empleada por Li *et al.* [71].

Capítulo 3. Síntesis de hidróxido de níquel asistida por ultrasonido

Como se ha mencionado en la introducción, el hidróxido de níquel es un material que ha despertado gran interés en las últimas décadas debido, principalmente, a su aplicación como electrodo positivo en pilas alcalinas recargables. Está comprobado que la eficacia de dichos dispositivos se puede ver incrementada mediante la utilización de sistemas nanoestructurados por lo que una gran parte de los estudios sobre este material se han centrado en la síntesis de partículas de tamaño nanométrico con morfología controlada [1, 2]. En este sentido, en los últimos años, se ha demostrado que las estructuras con ordenamiento tridimensional (3D) pueden proporcionar mejoras adicionales a este tipo de dispositivos, frente a las estructuras 0D, 1D o 2D, debido a las altas superficies específicas que se pueden alcanzar [72].

La actividad electroquímica del hidróxido de níquel se ve muy afectada por el tipo de polimorfo. De este modo, la capacidad específica de la forma oxidada del hidróxido en la fase alfa (γ -NiOOH) alcanza un valor teórico de 433 mAh/g, mientras que la forma oxidada que proviene de la fase beta (β -NiOOH) solo llega a los 289 mAh/g [73]. Además, la fase alfa presenta una mayor capacidad de intercambio iónico [74] y una mejor actividad electrocatalítica [75]. Sin embargo, como también se mencionó en la introducción, la fase alfa es una fase turbostrática metaestable que revierte a la fase beta con relativa facilidad. En este sentido, el empleo de aditivos de síntesis o la sustitución parcial de iones Ni^{2+} por otros cationes metálicos son las estrategias seguidas en los últimos años para tratar de estabilizar dicha fase [17-20].

En la primera parte de la presente memoria se describen los resultados sobre la síntesis de ambos polimorfos del hidróxido de níquel mediante precipitación con el

empleo de ultrasonido sin utilizar ningún tipo de aditivo ni dopado con iones metálicos. Las condiciones iniciales para llevar a cabo dicha síntesis se han determinado a partir de los diagramas de predominancia de especies pH vs log C donde C es la concentración de NH_3 o del catión Ni^{2+} (figura 1) [76].

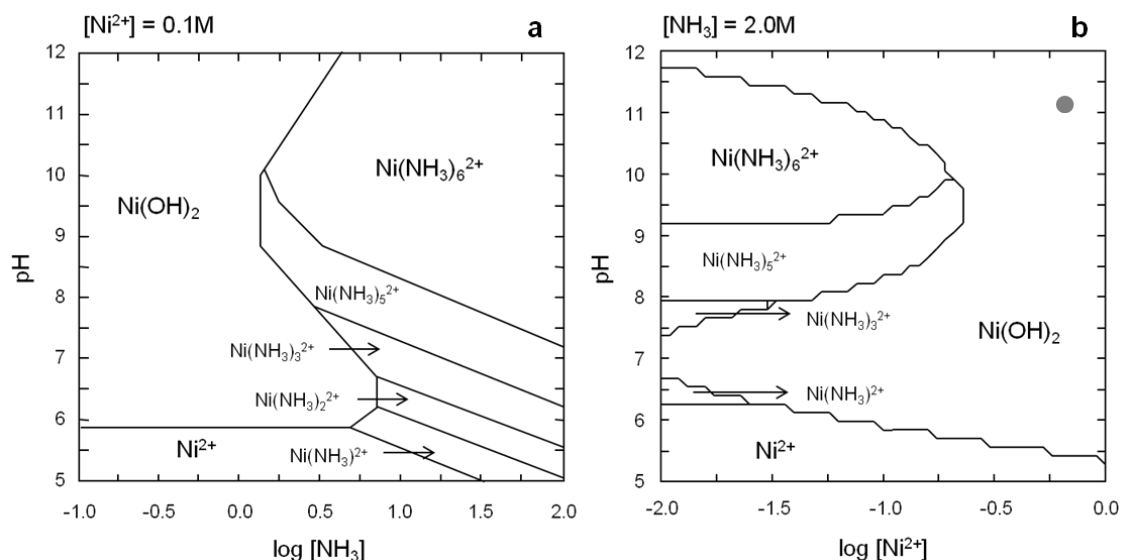


Figura 3.1. Diagramas de predominancia de especies para una concentración fija de NH_3 (a) y de Ni^{2+} (b).

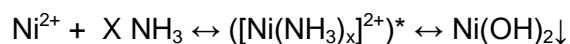
Como se puede observar en el diagrama de la figura 3.1a, para una concentración fija del catión Ni^{2+} se pueden obtener distintos complejos amoniacales, con distinto número de ligandos NH_3 , dependiendo de la concentración de NH_3 y del pH del medio de reacción. Experimentalmente se ha observado que para $[\text{NH}_3] = 2.0 \text{ mol/L}$ se alcanza un valor de pH cercano a 11 y se obtiene una disolución transparente de color azul cobalto por la formación del ión complejo hexaamin níquel (II) según la reacción:



A partir de estos complejos, la pérdida de amoníaco en el medio, desplaza el equilibrio hacia la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Por otra parte, si se mantiene constante la concentración de NH_3 y se emplean altas concentraciones del catión Ni^{2+} , se puede producir la precipitación instantánea del hidróxido de níquel por la sobresaturación del medio, como se muestra en la figura 3.1b donde se ha fijado $[\text{NH}_3] = 2.0 \text{ mol/L}$ y se han representado las condiciones experimentales para $[\text{Ni}^{2+}] = 0.65 \text{ mol/L}$ (círculo). En este caso, los complejos amoniacaes son solo intermedios de reacción de muy corta vida y el proceso que se genera se puede esquematizar de la siguiente manera:



El este capítulo se analizan y comparan los productos obtenidos por sobresaturación del medio o por el desplazamiento del equilibrio partir de los complejos hexaamin níquel (II)) y se consideran los efectos de diferentes parámetros, como el empleo de ultrasonido, la concentración, la temperatura o el tipo de atmósfera, entre otros, en las características cristalográficas y morfológicas de los polvos obtenidos.

3.1. Precipitación instantánea de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por sobresaturación del medio

La sobresaturación de una disolución 2.0 M de NH_3 con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en concentración 0.65 mol/L, da como resultado la precipitación instantánea de un polvo de color verde claro. Esta ruta sintética se ha llevado a cabo tanto en presencia como en ausencia de ultrasonido. Aquellas muestras sintetizadas utilizando ultrasonido en el medio de síntesis se han denominado ANHUS y las obtenidas en condiciones de silencio (en ausencia de ultrasonido) se han denominado ANHSC. En el caso de emplear ultrasonido el proceso consiste en la adición de la sal precursora de níquel al medio amoniacal en el que se está

aplicando ultrasonido. Con el objetivo de estandarizar el ensayo, la aplicación de ultrasonido se mantiene durante 1 minuto tras la adición del precursor. La tabla 3.1 resume las condiciones experimentales para la síntesis de los polvos ANHSC y ANHUS-1, obtenidos utilizando el mismo volumen y concentración de precursores, mientras que la figura 3.2 muestra un esquema de ambos procedimientos de síntesis. Todos los polvos han sido filtrados y secados en estufa a 60°C durante 2 horas antes de su caracterización.

Tabla 3.1. Condiciones iniciales para la obtención de los polvos ANHSC y ANHUS-1.

Muestra	Volumen (mL)	[NH ₃] (mol/L)	[Ni ²⁺] (mol/L)	Moles de [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
ANHSC	50	2	0.65	0.02
ANHUS-1	50	2	0.65	0.02

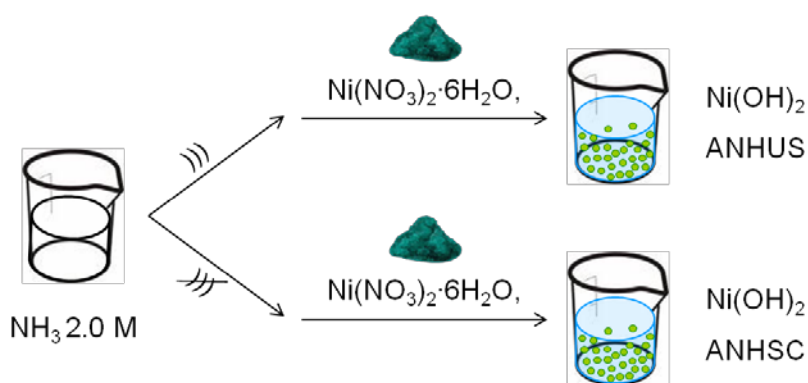


Figura 3.2. Esquema de la síntesis de hidróxido de níquel por sobresaturación de una disolución de NH_3 con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los polvos obtenidos tras esta síntesis se han identificado mediante difracción de rayos X. Como se puede observar en la figura 3.3, los difractogramas de ambas muestras presentan un aspecto similar con picos anchos, poco definidos y de gran irregularidad que se corresponden con la fase turbostrática $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (ficha JCPDS

nº 22-0444). Dicha fase se caracteriza por la aparición de un pico asimétrico a un valor aproximado $2\theta = 33.66^\circ$ (plano (110)) [13, 77]. En el difractograma de la figura 3a se puede ver que el máximo de los picos (110) y (300) aparece al mismo ángulo de difracción en ambos casos, mientras que los picos relacionados con el eje cristalográfico c, (001) y (002), presentan desviaciones en una muestra respecto a la otra, apareciendo el máximo de estos picos a mayor valor de ángulo de difracción en la muestra sintetizada en presencia de ultrasonido (ANHUS-1).

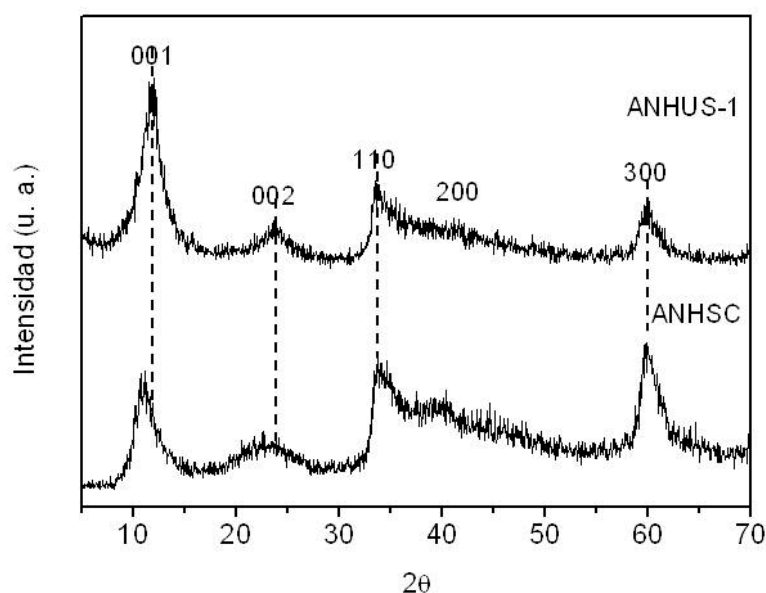


Figura 3.3. DRX de las muestras ANHSC y ANHUS-1

Teniendo en cuenta la ley de Bragg y que el hidróxido de níquel cristaliza en un sistema hexagonal, las desviaciones sufridas en los planos (00l) están relacionadas con las variaciones en la distancia interplanar de la estructura ya que:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

donde, h , k y l son los índices de Miller de los planos cristalinos, a y c son los parámetros de red de la celda y d corresponde a la distancia a la que aparecen los picos que cumplen la ley de Bragg. Para los planos (00l), la ecuación queda reducida a

$$\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2}$$

por lo que a partir de los difractogramas se puede calcular el parámetro c que equivale a la distancia interplanar.

En el caso de las muestras ANHSC y ANHUS-1, los valores de distancia interplanar calculados a partir de los difractogramas son 7.91 Å y 7.51 Å, respectivamente (tabla 3.2).

Tabla 3.2. Valores de distancia interplanar, tamaño de cristal y superficie específica de los polvos ANHSC y ANHUS-1.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m ² /g)
ANHSC	7.91	4.0	53.3
ANHUS-1	7.51	2.2	73.0

Si se considera que la única diferencia en la obtención de ambos polvos es la presencia o ausencia de ultrasonido, la diferencia en las distancias interplanares se puede atribuir al incremento de defectos estructurales, principalmente defectos de apilamiento, introducidos en la estructura de ANHUS-1 como consecuencia de la cavitación acústica [19]. Este tipo de defectos, que se incluyen dentro de los defectos cristalinos de superficie, consisten en la alteración de la secuencia de apilamiento de los planos que componen la estructura (ABCABCABC**AB**ABCABC) y son identificables mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) ya que aparecen en las micrografías como líneas curvas y no

como rectas paralelas típicas de planos en ausencia de defectos, tal y como se observa en la figura 3.4 [78].

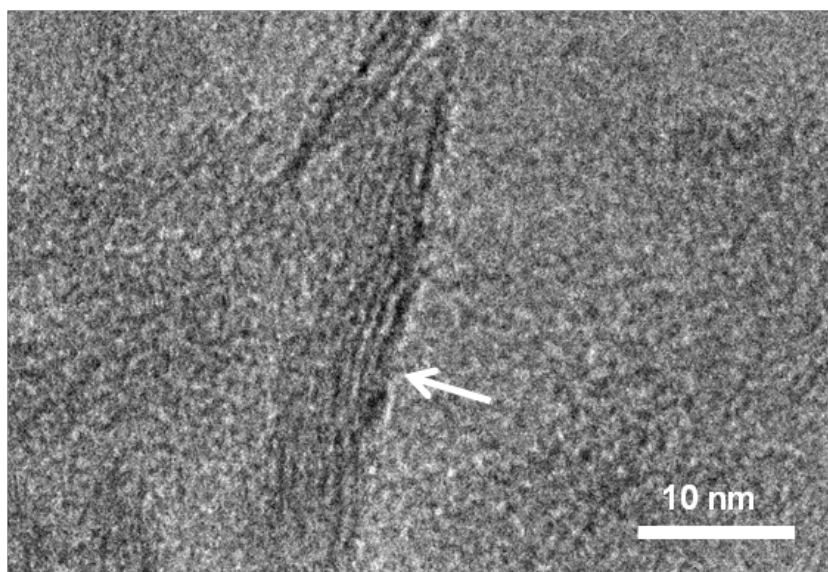


Figura 3.4. Micrografía HRTEM de la muestra ANHUS-1 donde se puede apreciar la curvatura de algunos planos (001), debido a un defecto de apilamiento en esa dirección (b).

En base a los difractogramas de la figura 3.3 se han calculado también los tamaños de cristal a lo largo del eje *c* empleando la modificación de Warren de la ecuación de Scherrer [27]

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

donde $\Delta(2\theta)$ es la anchura a mitad de pico para un pico (*hkl*) determinado (en radianes), λ es la longitud de onda empleada (en Å), θ es la mitad del ángulo de difracción (en radianes) y *K* es la constante de Scherrer que toma un valor de 0.94 para reflexiones (00*l*) y 1.94 para las (*hk*0) (tabla 3.2). Como se puede observar, el empleo de ultrasonido no solo disminuye la distancia interplanar de 7.91 Å (en ausencia de US) a 7.51 Å (en presencia de US), sino que también disminuye el tamaño de cristal desde 4.0 nm (polvo ANHSC) a 2.2 nm (polvo ANHUS-1).

La morfología de los polvos obtenidos se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), de transmisión normal (TEM) y de alta resolución (HR-TEM). Como se puede observar en las micrografías FE-SEM de la figura 3.5, tanto la muestra ANHSC como la muestra ANHUS-1, presentan una morfología floral muy similar.

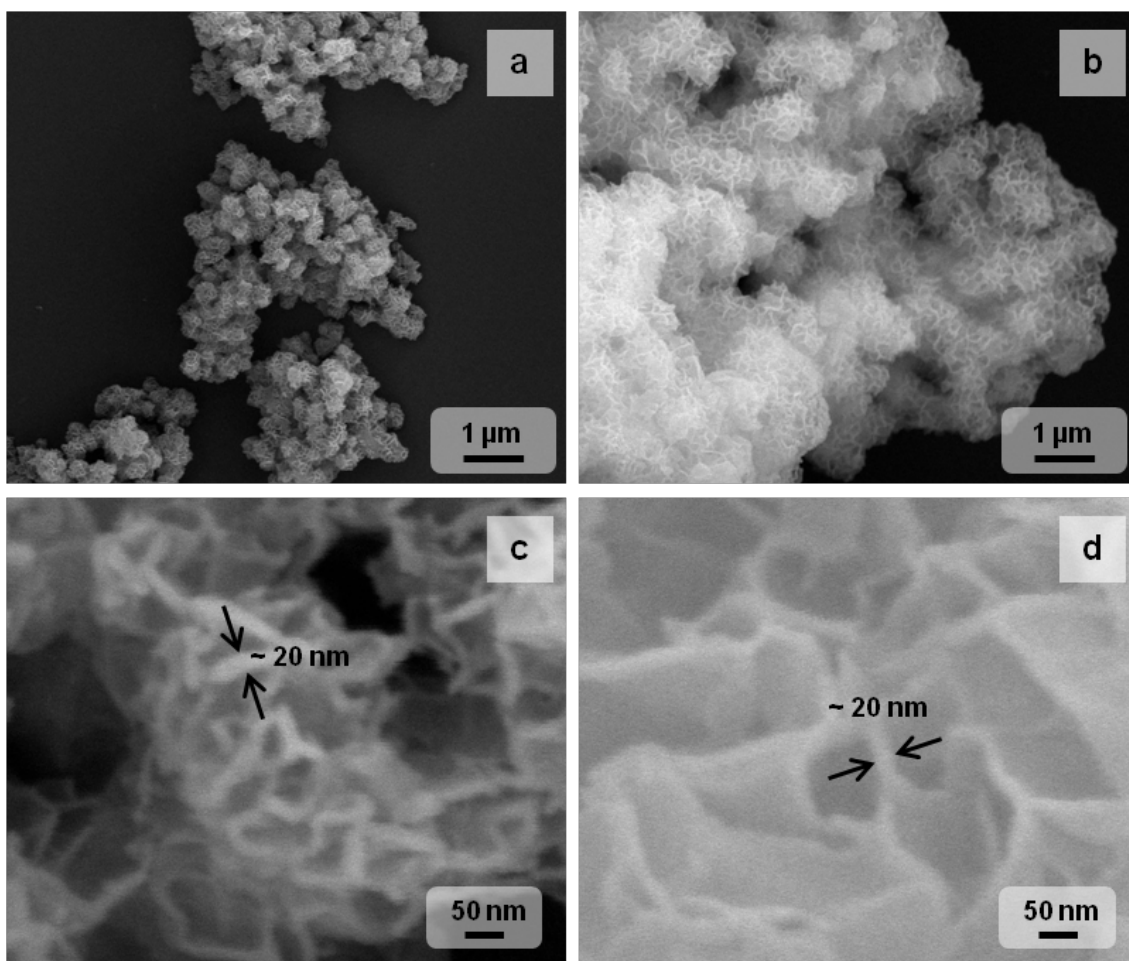


Fig. 3.5. Imágenes FE-SEM de las muestras ANHUS-1 (a y c) y ANHSC (b y d).

En ambos casos se observan estructuras tridimensionales de superficie irregular con un tamaño de alrededor de 400 nm para el polvo ANHUS-1 y de 800 nm para el polvo ANHSC (figs. 3.5a y 3.5b, respectivamente).

A pesar de que la extrema rapidez con la que se alcanza la sobresaturación mediante este método de síntesis no permite calcular el tiempo de inducción, está

demostrado que la perturbación generada por el ultrasonido es capaz de disminuir tanto este parámetro como la anchura de la zona metaestable, lo que afecta a la nucleación de los cristales [61, 64]. Bajo los efectos del ultrasonido se genera un mayor número de núcleos y las ondas acústicas promueven su dispersión a lo largo del volumen de reacción. De este modo se obtiene una mayor población de partículas que presentan un menor tamaño [61, 63, 65]. El crecimiento de partícula en la dirección (001) queda gobernado por un proceso de difusión en el que los núcleos de mayor tamaño crecen a expensas de lo más pequeños siguiendo el mecanismo de Ostwald ripening. De esta manera se van generando estructuras bidimensionales que se repliegan sobre sí mismas dando lugar a los agregados 3D con morfología floral. Para la muestra ANHSC el proceso es el mismo y el resultado es similar a lo que se obtendría si se arruga una hoja de papel tratando de formar una bola pero sin compactarla demasiado. Sin embargo, en el caso de la muestra ANHUS-1, las perturbaciones producidas por el ultrasonido promueven la dispersión de los núcleos a lo largo del medio líquido. Como consecuencia de esa dispersión, y debido a la alta energía superficial de los núcleos en crecimiento, éstos van creciendo y agregándose de manera aleatoria dando lugar a estructuras bidimensionales con un cierto desorden estructural. Al igual que en la muestra ANHSC, estas estructuras planas se repliegan sobre sí mismas, pero en este caso, la hipotética bola de papel estaría más arrugada y compactada que en el caso anterior. La observación por FE-SEM a mayores aumentos pone de manifiesto que las paredes que componen dichas estructuras florales presentan un espesor entorno a los 20 nm para ambos polvos (figs. 3.5c (ANHUS-1) y 3.5d (ANHSC)).

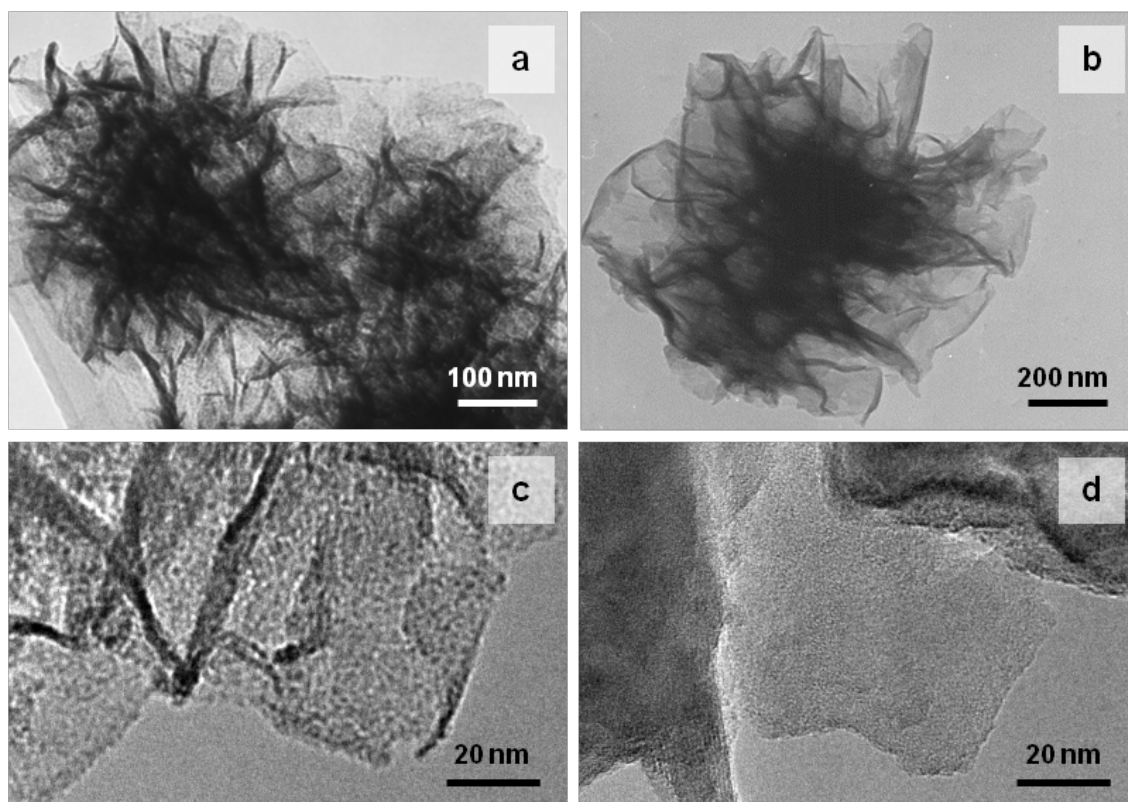
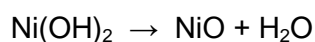


Fig. 3.6. Micrografías TEM (a y b) y HRTEM (c y d) de los polvos ANHUS (a y c) y ANHSC (b y d).

Las figuras 3.6a y 3.6b muestran sendas micrografías TEM de los polvos ANHUS-1 y ANHSC, respectivamente, donde se puede apreciar la morfología floral y la diferencia de tamaño entre ambas muestras. En la micrografía de HRTEM del polvo ANHSC (fig. 3.6d) se observa que la estructura bidimensional que conforma la estructura floral es muy homogénea, mientras que en el caso del polvo ANHUS-1 (fig. 3.6c) se pueden apreciar pequeños puntos correspondientes a diferentes dominios cristalinos generados por la agregación aleatoria de los núcleos como consecuencia del ultrasonido. Las altas presiones y tasas de calentamiento/enfriamiento que se alcanzan bajo las condiciones de sonicación, generan una serie de distorsiones en el medio de reacción capaces de reducir la movilidad de los cristales en crecimiento obligándolos a permanecer bajo un confinamiento espacial y limitando su crecimiento respecto al de la muestra ANHSC [79, 80].

El comportamiento térmico de ambas muestras se ha evaluado mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) (fig. 3.7). En ambos casos se puede apreciar un primer pico ancho y asimétrico centrado a aproximadamente 100 °C, muy pronunciado en el caso de la muestra ANHSC (fig. 3.7b) y de poca intensidad en el caso de la muestra ANHUS-1 (fig. 3.7a). Este primer pico se atribuye a la pérdida de agua, tanto superficial como interlaminar, y lleva asociada una pérdida de masa de alrededor de un 7 % para la muestra ANHUS-1 y cercana al 10 % para la muestra ANHSC. En la tabla 3.1 se recogen también los valores de superficie específica de ambos compuestos (53.5 m²/g para la muestra ANHSC y 73.0 m²/g para la muestra ANHUS-1). Como se puede observar, dichos valores no difieren significativamente entre sí a pesar de la diferencia de tamaños de agregado observados por FE-SEM (fig. 3.5a y 3.5b). En base a esas micrografías, y teniendo en cuenta que la superficie específica es inversamente proporcional al tamaño de partícula, cabría esperar una mayor diferencia en este parámetro y a su vez una mayor pérdida de agua superficial en el caso de la muestra ANHUS-1. Sin embargo, es la menor distancia interplanar del polvo ANHUS-1, consecuencia del empleo de ultrasonido, la que hace que disminuya la cantidad de agua adsorbida frente a la muestra ANHSC. Respecto al segundo pico que aparece en la gráfica de ATD, centrado alrededor de 280 °C, se puede decir que corresponde a la transformación del hidróxido de níquel a óxido de níquel según la reacción:



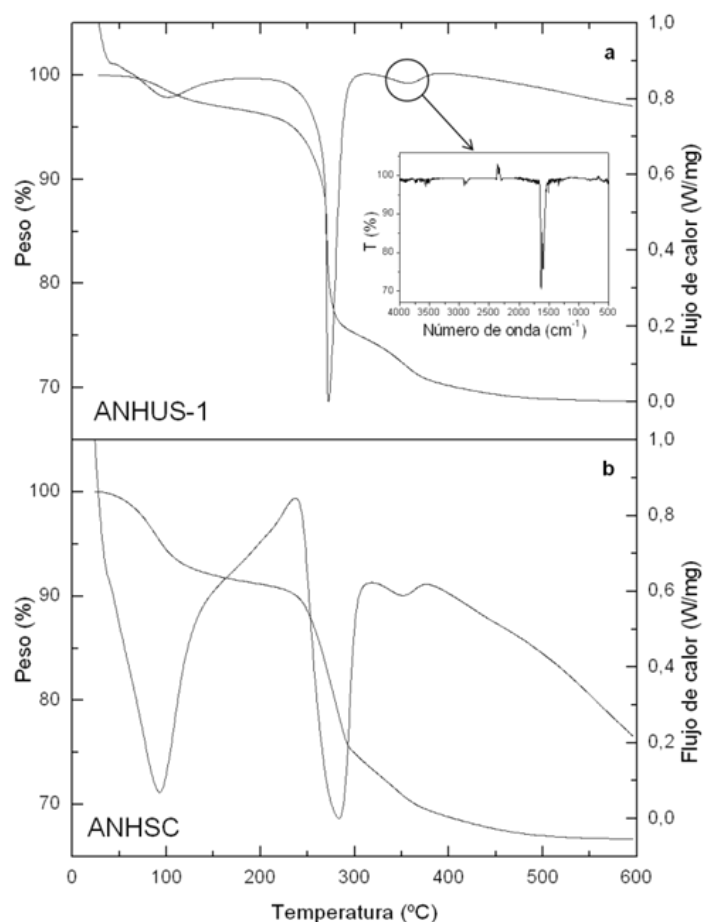


Fig. 3.7. Curvas ATD-TG de las muestras ANHUS-1 y ANHSC (a y b, respectivamente) y espectro FTIR de los gases generados a 350 °C durante las medidas termogravimétricas de la muestra ANHUS-1 (gráfico insertado). Los mismos resultados de FTIR se obtuvieron en el caso de la muestra ANHSC.

Para la muestra ANHUS-1 el valor de pérdida de peso asociada a esta transformación corresponde al 17 %, muy cercana al valor teórico de 19 %, mientras que en el caso de la muestra ANHSC, es de un 15 %, probablemente debido al solapamiento de este proceso con el de pérdida de agua superficial que en esta muestra se extiende hasta aproximadamente 250°C. Por último, se puede apreciar un pequeño pico a 350 °C con una pérdida de masa asociada de un 5 % para ambas muestras. Con el objetivo de identificar el origen de este último pico de la curva de ATD, se ha registrado el espectro de infrarrojo mediante transformada

de Fourier (FTIR) de los gases generados durante las medidas termogravimétricas. El espectro recogido a 350 °C (figura insertada en la fig. 3.7a) presenta dos picos bien definidos a 1632 y 1597 cm^{-1} correspondientes a la bandas de tensión $\nu(\text{NO})$ del dióxido de nitrógeno (NO_2). Este NO_2 proviene de la descomposición de los iones nitrato (NO_3^-) del precursor de níquel utilizado, que han quedado ocluidos en la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante la síntesis. Teniendo en cuenta las diferencias en las distancias interplanares medidas por HRTEM, que hacen que se incremente la cantidad de agua fisisorbida, cabría esperar el mismo comportamiento en el caso de los iones NO_3^- , es decir, cabría esperar una mayor pérdida de peso para la muestra ANHSC que para la muestra ANHUS-1. Sin embargo, en vista de los resultados, podríamos decir que la estructura turbostrática es consecuencia de la incorporación inmediata de estos iones a la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tras la adición del precursor de níquel y que, dependiendo de la distancia interplanar desarrollada, que depende de la ausencia o presencia de ultrasonido, la proporción de agua será mayor o menor. De hecho, un incremento del 48 % en la distancia interplanar (de 6.6 Å en la muestra ANHSC a 9.8 Å en la muestra ANHUS-1) conlleva un incremento del 42 % en la cantidad de agua adsorbida.

Las figuras 3.8a y 3.8b corresponden a dos micrografías HRTEM de los polvos ANHUS-1 y ANHSC, respectivamente. Como se puede apreciar (recuadros rojos de las imágenes), el tamaño de cristal en la muestra ANHUS-1 (aproximadamente 2.5 nm) es inferior al de la muestra ANHSC (ligeramente superior a 4 nm). Estos valores están en consonancia con los calculados experimentalmente a partir de los difractogramas de rayos X. En la figura 3.8c, se observa el resultado de la evolución microestructural de la muestra ANHUS-1 bajo las condiciones de análisis en HRTEM. La interacción de la muestra con el haz de electrones a elevadas magnificaciones genera un proceso de deshidratación que hace que el hidróxido de níquel se transforme en su correspondiente óxido. Dicha figura 3.8c corresponde,

por tanto, a la fase deshidratada y las figuras insertadas en dicha imagen representan las distancias interplanares a lo largo de la dirección (101) del nuevo NiO formado. A pesar de dicha transformación, la imagen justifica el hecho de que debido al confinamiento espacial, la orientación de los cristales en el interior de las partículas no sigue un orden establecido, lo que deriva en un crecimiento de partícula aleatorio y en un menor espacio interlaminar dentro de la estructura. Al igual que en caso de la figura 3.7a, en esta también se puede comprobar que el tamaño de cristal está en torno a los 2.5 nm, muy cercano al calculado mediante difracción de rayos X.

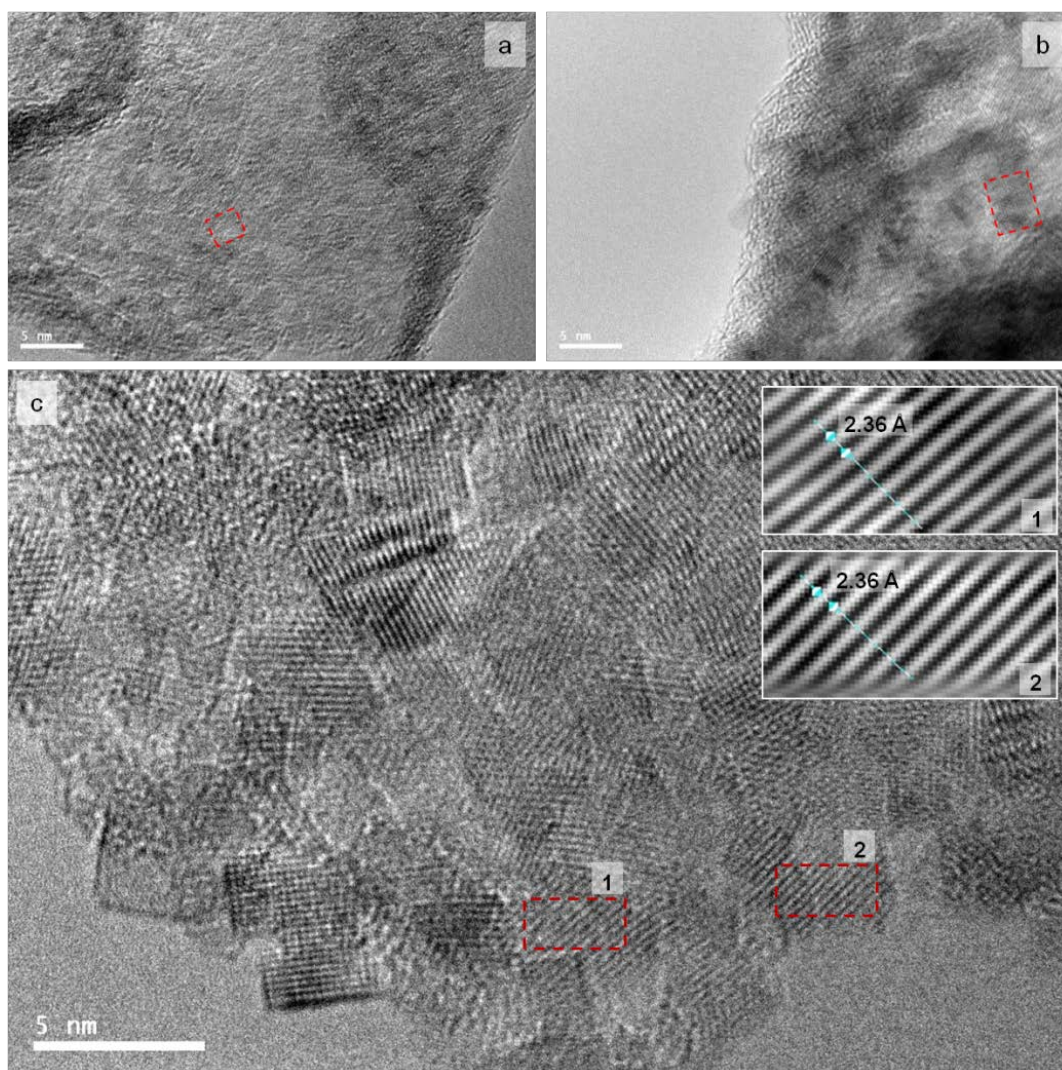


Figura 3.8. Micrografía de HRTEM de la muestra ANHUS-1 donde se pueden apreciar los cristales con diferente orientación y tamaño de entre 2 y 3 nm.

La figura 3.9 muestra las imágenes de HRTEM, junto con las inversas de la transformada de Fourier filtrada (IFFT), de las muestras ANHSC y ANHUS-1 al principio del análisis microscópico (previo al proceso de deshidratación que deriva en la obtención de NiO). En estas micrografías se observa que la distancia interplanar se mantiene constante a lo largo de al menos 8 planos cristalinos y se pone de manifiesto como el empleo de ultrasonido conlleva la obtención de polvos con un menor valor de este parámetro. Si se analizan los datos de distancia interplanar en el plano (001) calculados a partir de los difractogramas de rayos X con los observados mediante HRTEM, se pueden encontrar serias discrepancias. Para el caso de la muestra ANHSC, el valor calculado por DRX equivalía a 7.91 Å mientras que el observado por HRTEM es de 9.8 Å (figura 3.9b). Para la muestra ANHUS-1 el valor de DRX era de 7.51 Å y el calculado a partir de la imagen de HRTEM de figura 3.9a es de 6.6 Å. Estas discrepancias se deben, principalmente, a la baja calidad de los difractogramas, consecuencia de la baja cristalinidad de las muestras objeto de estudio, aunque también se ha de considerar el hecho de que las medidas de rayos X dan una idea del comportamiento del material en masa mientras que en la microscopía se analizan partículas aisladas que no están sometidas a la influencia de las partículas adyacentes. En este sentido, el aumento de la distancia interplanar observada por HRTEM en la muestra ANHSC se puede deber a fenómenos de relajación mientras que en el caso de la muestra ANHUS-1, la menor distancia interplanar observada por HRTEM corrobora el hecho de que el ultrasonido genera un confinamiento nanométrico que deja constreñida la estructura y, o bien evita que los iones se sitúen entre las láminas, o bien facilitan su salida hacia el medio de síntesis.

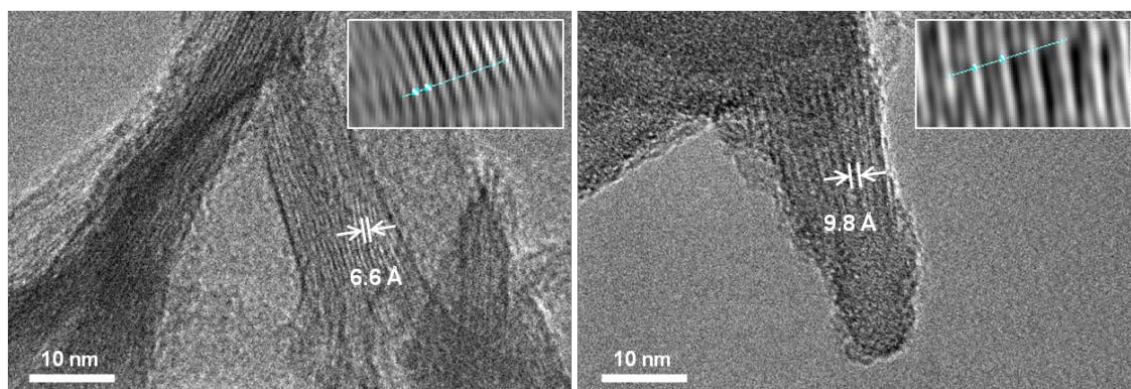


Fig. 3.9. Imágenes HRTEM con la inversa de la transformada de Fourier (IFFT) de las muestras ANHUS-1 (izquierda) y ANHSC (derecha).

En base al estudio realizado se pueden establecer tres niveles de actuación del ultrasonido sobre la cristalografía y la morfología de las partículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ que se esquematizan en la figura 3.10. Por un lado, se observa un confinamiento espacial de los cristales debido a la disrupción mecánica producida por las ondas sonoras que impide la agrupación de los núcleos y limita su crecimiento de forma ordenada en la dirección perpendicular al eje c , provocando la formación de pequeños dominios cristalinos. Por otro lado, se observa una disminución en la distancia interplanar como consecuencia de dicho confinamiento espacial que hace que la estructura se mantenga constreñida. Y por último, el efecto dispersivo que generan las ondas de ultrasonido en el medio favorece la obtención de nanoestructuras tridimensionales de menor tamaño.

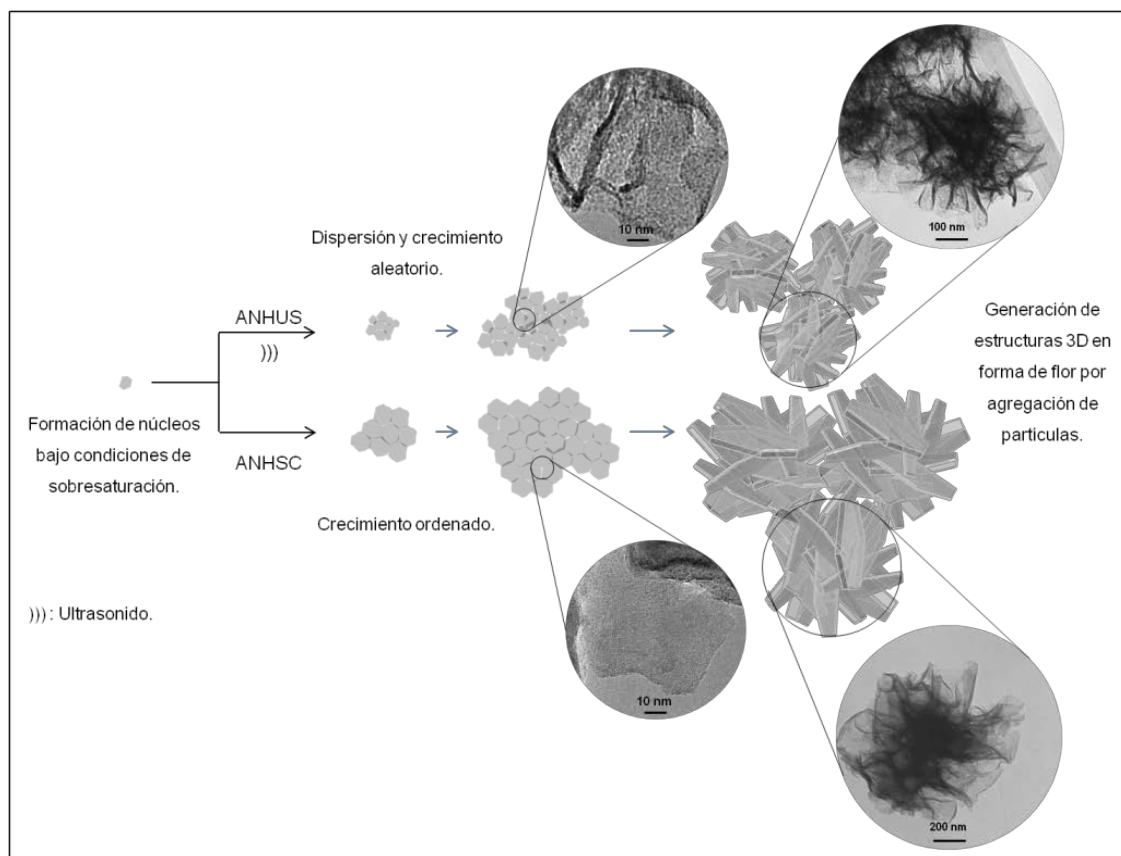


Fig. 3.10. Esquema de formación de las estructuras florales en 3D con micrografías TEM y HRTEM de cada estadio del proceso.

Una vez analizadas las diferencias cristalográficas y morfológicas en función de la presencia o ausencia de ultrasonido durante la síntesis del polimorfo alfa, se ha pasado a estudiar la influencia de la intensidad de la radiación acústica empleada así como de variaciones en las condiciones de volumen y concentración de los precursores iniciales (siempre bajo condiciones de síntesis en presencia de ultrasonido) en la distancia interplanar y el tamaño de partícula. Para relacionar los datos obtenidos en las distintas condiciones se ha propuesto un parámetro que relaciona la intensidad de la radiación acústica con el volumen y la concentración de las especies iniciales. Este parámetro ha sido denominado “parámetro Z” y equivale al número de watios por cm^2 (proporcionados por la sonda de ultrasonidos y calculados mediante un método calorimétrico) que experimenta un mol de complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (calculado a partir de la concentración de NH_3 y teniendo en

cuenta la relación estequiométrica $\text{Ni}:\text{NH}_3$). La tabla 3.3 resume las condiciones de partida de todas las muestras obtenidas y los valores del parámetro Z, incluidas las muestras ANHSC y ANHUS-1 ya discutidas.

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de todas las muestras obtenidas tanto en ausencia como en presencia de ultrasonido.

Muestra	Vol (mL)	[NH ₃] (mol/L)	Moles de [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	Distancia interplanar (Å)	Amplitud (%)	Q/t (W/cm ²)	Parámetro Z (W/cm ² ·mol [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺)
ANHSC	50	2	0.02	7.91	-	-	-
ANHUS-1	50	2	0.02	7.51	100	75	4500
ANHUS-2	80	2	0.03	7.46	100	80	3000
ANHUS-3	200	2	0.07	7.21	100	80	1200
ANHUS-4	50	2	0.02	7.24	50	45	2700
ANHUS-5	200	1	0.03	7.43	50	45	1350
ANHUS-6	200	2	0.07	-	50	45	670

La figura 3.11 muestra los difractogramas de dichas muestras donde se puede comprobar como en todos los casos, excepto para la muestra ANHUS-6, se obtiene la fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ sin mezclas de fase beta u otras impurezas. En la muestra ANHUS-6 se pueden apreciar picos correspondientes tanto al polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ como al polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

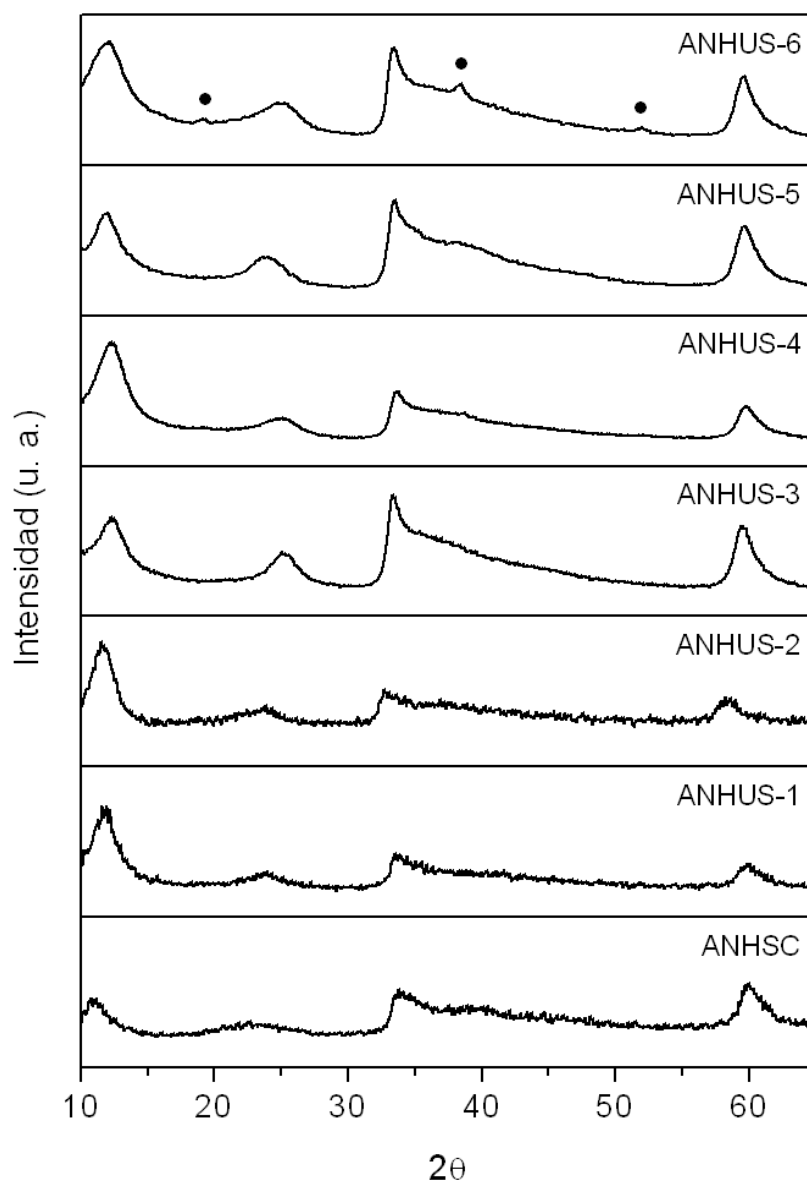


Fig. 3.11. Difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas tanto en presencia como en ausencia de ultrasonido (los puntos (•) corresponden a la fase β -Ni(OH)₂ detectada en la muestra ANHUS-6).

Los valores de distancia interplanar recogidos en la tabla 3.3 se han calculado a partir de los difractogramas de la fig. 3.11. Como se puede observar, la muestra obtenida en ausencia de ultrasonido presenta un mayor valor de distancia interplanar que aquellas muestras sintetizadas en presencia de radiación acústica. La influencia del volumen, la amplitud de la onda o la concentración de amoníaco

en la estructura de los polvos sintetizados se discute a continuación manteniendo constantes todos los parámetros excepto el parámetro objeto de estudio.

Influencia del volumen de disolución precursora: las muestras ANHUS-1, ANHUS-2 y ANHUS-3 han sido sintetizadas usando diferentes volúmenes de reacción pero manteniendo constante la amplitud de la sonda de ultrasonido empleada y las concentraciones iniciales de precursores. El parámetro Z es inversamente proporcional al volumen de reacción, por lo que a medida que aumentamos V , disminuimos el valor Z . Esto quiere decir que el número de W/cm^2 efectivos que experimenta cada mol de complejo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ va disminuyendo. Este efecto se manifiesta en una disminución de la distancia interplanar desde 7.51 a 7.21 Å. Por lo tanto se puede indicar que, si bien la presencia de ultrasonido permite obtener un apilamiento de las capas cristalinas más compacto, la intensidad de la radiación que experimenta cada mol de complejo tiene un efecto inverso sobre la cristalización, esto es, a mayor intensidad de la radiación (mayor valor de parámetro Z), mayor distancia interplanar.

Influencia de la amplitud: El parámetro Z es directamente proporcional a la amplitud de la sonda de ultrasonido empleada. En el caso de las muestras ANHUS-1 y ANHUS-4, sintetizadas con 100 % y 50 % de amplitud, respectivamente, cuanto menor es A , menor es Z , y, al igual que ocurría al variar el volumen, menor es la distancia interplanar que pasa de 7.51 a 7.24 Å.

Influencia de la concentración de amoníaco a bajos valores de amplitud: en este caso se ha mantenido constante el volumen y la amplitud de la sonda empleada pero se ha variado la concentración de amoníaco. Al disminuir dicha concentración se observa que se obtienen diferentes productos de síntesis (muestras ANHUS-5 y ANHUS-6). En el caso de la muestra ANHUS-5 se consigue aislar la fase alfa sin impurezas mientras que en el caso de la muestra ANHUS-6 empiezan a observarse

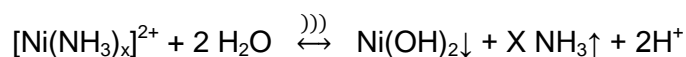
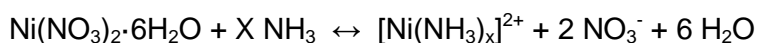
los picos correspondientes a los planos (001), (101) y (102) de la fase β -Ni(OH)₂. Hay que considerar en este punto que cuando se trabaja con volúmenes elevados, la distribución de la radiación acústica a lo largo del medio no es tan efectiva como en los casos en los que se emplean volúmenes más pequeños, y en el caso concreto de la muestra ANHUS-6 el valor de Z se encuentra por debajo del valor de la muestra ANHUS-5. En este caso, la leve perturbación del ultrasonido no solo no beneficia la obtención de la fase alfa sino que favorece la eliminación de iones nitratos intersticiales con la consecuente transformación a la fase beta cuya distancia interplanar es de 4.6 Å. Esta observación está en consonancia con los datos anteriores que indican que menores valores del parámetro Z conllevan menores valores de distancia interplanar, llegando incluso a los límites del polimorfo estable.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en ausencia de ultrasonido los núcleos generados por la sobresaturación del medio no sufren ningún tipo de perturbación y crecen de manera ordenada. Al ser un proceso rápido, los iones quedan ocluidos entre las láminas generando la mayor perturbación en el apilamiento de los planos cristalinos. Sin embargo, el empleo de ultrasonido produce una serie de distorsiones y confiere movilidad suficiente para que se puedan eliminar parcialmente los iones nitrato presentes entre los planos cristalográficos y, por tanto, presentan una menor distancia interplanar.

3.2. Precipitación de Ni(OH)₂ a partir de los complejos hexaamin níquel (II)

En el caso de la precipitación por el desplazamiento del equilibrio desde el ion complejo hexaamin níquel (II) al hidróxido de níquel, la pérdida de amoníaco en el medio es inducida por la acción del ultrasonido y se basa en un proceso de

desgasificación del medio de reacción que transcurre según las siguientes reacciones



Por un lado, las burbujas generadas por la acción de las ondas ultrasónicas crecen a expensas de los gases disueltos en disolución, en este caso, amoníaco. Por otro lado, los efectos mecánicos de la onda acústica producen un aumento de la temperatura del líquido, favoreciendo la eliminación del amoníaco. De este modo, se acelera el crecimiento de las burbujas, alimentadas por la incorporación de amoníaco gaseoso a su interior, hasta alcanzar un tamaño que no les permite contraer durante el ciclo de compresión de la onda acústica y que favorece su ascensión hacia la superficie del líquido. Las burbujas liberan así el amoníaco a la atmósfera y se reduce la concentración en el medio.

El procedimiento seguido en este caso para realizar la síntesis consiste en la dilución de la sal precursora (nitrato de níquel hexahidratado en concentración final 0.1 mol/L) en una disolución de amoníaco 2.0 mol/L para dar lugar a una disolución transparente de los complejos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de un característico color azul. Sobre esta disolución, enfriada en baño de hielo/agua, se aplica ultrasonido de manera constante. Transcurridos entre 10 y 15 minutos, se empieza a apreciar cierta turbidez como consecuencia de la precipitación del hidróxido de níquel. El proceso se mantiene hasta que el pH no varía durante al menos 5 minutos de sonicación (criterio de parada: $\Delta\text{pH} = \pm 0.1$ durante 5 min). El polvo obtenido, de color verde pero con una tonalidad más oscura que en el caso de las muestras ANHUS y ANHSC, es filtrado y secado del mismo modo que el resto de muestras. Los polvos sintetizados de esta forma han sido denominados BNHUS. Para evaluar la influencia de los ultrasonidos en la síntesis, también se ha llevado a cabo, con

efectos comparativos, la síntesis en ausencia de ultrasonido. En este caso la eliminación de amoníaco para inducir la precipitación del hidróxido de níquel se ha llevado a cabo por calefacción de la disolución de los complejos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a 60 °C bajo agitación con tiempos variables de reacción. Los polvos obtenidos se han denominado BNHSC. La tabla 3.4 muestra las condiciones de síntesis de los polvos BNHSC-1, BNHSC-2 y BNHUS-1.

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis de las muestras BNHSC-1, BNHSC-2 y BNHUS-1. En todos los casos se ha utilizado una disolución 2.0 mol/L de NH_3 y una concentración de ión Ni^{2+} de 0.1 mol/L.

Muestra	Vol (mL)	Temperatura final (°C)	Tiempo de reacción (min)	pH final	Rendimiento (%)
BNHSC-1	100	60	120	8.4	55
BNHSC-2	100	60	180	7.3	67
BNHUS-1	80	80	18	9.0	27

Los difractogramas de estos polvos se muestran en la figura 3.12. Se puede observar como los tres polvos presentan picos estrechos y bien definidos, típicos de compuestos bien cristalizados. Las tres muestras (BNHSC-1, BNHSC-2 y BNHUS-1) han sido identificadas como el polimorfo $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e indexadas mediante la ficha JCPDS nº 14-0117. La principal diferencia existente entre las muestras obtenidas en condiciones de silencio y la obtenida bajo los efectos del ultrasonido es la anchura de pico.

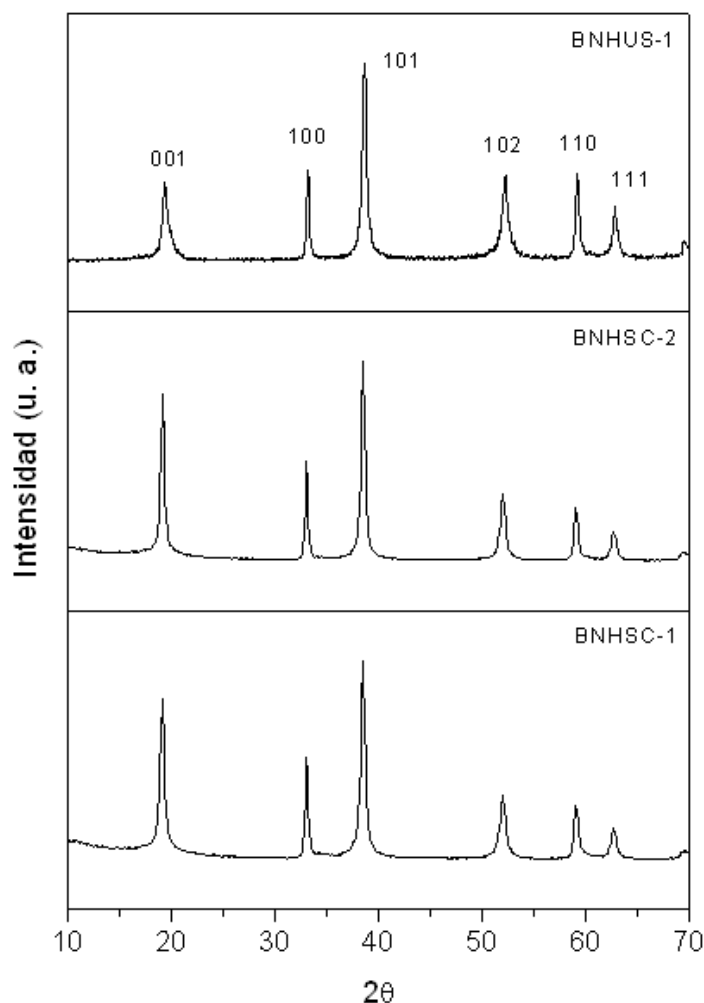


Fig. 3.11. Difractogramas de rayos X de las muestras BNHSC-1, BNHSC-2 y BNHUS-1.

Aquellos polvos sintetizados en ausencia de ultrasonido presentan picos más estrechos que los de la muestra obtenida bajo sonicación, lo que indica un menor tamaño de cristal para esta última. Empleando de nuevo la modificación de Warren de la ecuación de Scherrer se han calculado los tamaños de cristal y en base a la posición correspondiente al plano (001) se ha calculado la distancia interplanar (tabla 3.5). Como se puede observar, los valores de distancia interplanar son constantes en los polvos BNHSC (4.63 Å) y ligeramente inferior en la muestra BNHUS-1 (4.57 Å) mientras que el tamaño de cristal a lo largo del eje c varía

significativamente entre unos y otros, siendo los de las muestras obtenidas en condiciones de silencio mayores que el de la muestra BNHUS-1.

Tabla 3.5. Valores de distancia interplanar, tamaño de cristal, superficie específica, densidad de diámetro BET de los polvos BNHSC-1, BNHSC-2 y BNHUS-1.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	D_{BET} (nm)
BNHSC-1	4.63	19.60	19.5	3.79	81.2
BNHSC-2	4.63	23.80	16.5	3.81	95.4
BNHUS-1	4.57	13.9	30.3	3.90	50.8

La diferencia en la distancia interplanar entre los polvos obtenidos con y sin ultrasonido se debe a la perturbación generada por las ondas acústicas, al igual que ocurría con las muestras ANHUS. Al aplicar ultrasonido, la presión acústica generada produce cierta tensión en los cristales en crecimiento y limita el espacio interplanar haciendo que la estructura quede constreñida y que este parámetro sea ligeramente inferior que en los polvos obtenidos en condiciones de silencio. En cuanto al tamaño de cristal, los diferentes valores son consecuencia tanto de la presencia de ultrasonido como del menor tiempo empleado para llevar a cabo la precipitación.

Como ya se mencionó en la introducción, el uso de ultrasonido disminuye el tiempo de inducción para la cristalización derivando en la obtención de cristales de menor tamaño [61, 63, 64]. Por esta razón, la muestra BNHUS-1 presenta un menor valor de L_{hkl} que las muestras BNHSC-1 y BNHSC-2. Además, cuanto mayor es el tiempo empleado en el proceso de síntesis, más se favorecen las etapas de crecimiento, lo que se traduce en un aumento de tamaño de los cristales ya formados. De este modo, en las muestras BNHSC, el mayor tamaño de cristal calculado para el polvo BNHSC-2 (23.8 nm) se debe al mayor tiempo de tratamiento térmico empleado que

hace que se favorezcan el crecimiento mediante el mecanismo de Ostwald ripening. El empleo de ultrasonido y el menor tiempo de síntesis en la obtención de la muestra BNHUS-1 favorece la obtención de cristales de menor tamaño (19.6 nm).

Las ventajas que se obtienen en cuanto al menor tamaño de cristal al emplear ultrasonido, van en detrimento del rendimiento total del proceso (tabla 3.4), lo que implica que la eliminación del amoníaco mediante calefacción es más efectiva que en el caso de emplear ultrasonido, razón por la cual el pH final de la reacción es menor en las muestras BNHSC (y menor aun cuanto mayor sea el tiempo del proceso, tabla 3.5). Como ya se ha mencionado anteriormente, un menor tamaño de partícula o agregado también se traduce en un mayor valor de superficie específica, como queda reflejado en la tabla 4.

En cuanto a la morfología de las partículas obtenidas por este método de síntesis hay que destacar la enorme diferencia en el tamaño final de agregado. La figura 3.13 muestra las micrografías FE-SEM de las muestras BNHUS-1 (a y c) y BNHSC-1 (b y d). En el caso de la muestra obtenida con ultrasonido se puede apreciar una morfología en forma de flor (fig. 3.13a) con tamaños de agregado de alrededor de 0.8 μm compuestos por pétalos de espesores inferiores a 50 nm (figs. 3.13c). Además, en la micrografía de la figura 3.13a se puede apreciar una alta homogeneidad de la muestra, consecuencia del empleo de ultrasonido [64]. Para la muestra obtenida en condiciones de silencio el tamaño de agregado que se obtiene es mucho mayor, en torno a las 6-8 μm (fig. 3.13b). Dichos agregados están también compuestos por finas placas de alrededor de 60 nm de espesor (fig. 3.13d).

La figura 3.14 muestra una ampliación de las partículas de la muestra BNHUS-1, donde se puede observar que las estructuras 2D que conforman las flores tridimensionales de dicha muestra, presentan una superficie granulada como

consecuencia de la agregación de las nanopartículas que dan lugar al agregado 3D final. En dicha imagen se puede apreciar que el tamaño de las nanopartículas está próximo a los 50 nm y que éste coincide con el espesor de las láminas que conforman las flores, por lo que se confirma el crecimiento bidimensional de las estructuras laminares como consecuencia de la agregación de las nanopartículas.

Por último hay que destacar que el empleo de ultrasonido, además de disminuir el tiempo de inducción en la cristalización y generar cristales de menor tamaño, genera una elevada dispersión de los mismos en el medio de reacción que también favorece la obtención de menores tamaños. Además, la prolongación del proceso de síntesis en las muestras BNHSC-1 y BNHSC-2 favorece el crecimiento de Ostwald ripening frente a la muestra BNHUS-1 por lo que el tamaño final de partícula es mucho mayor.

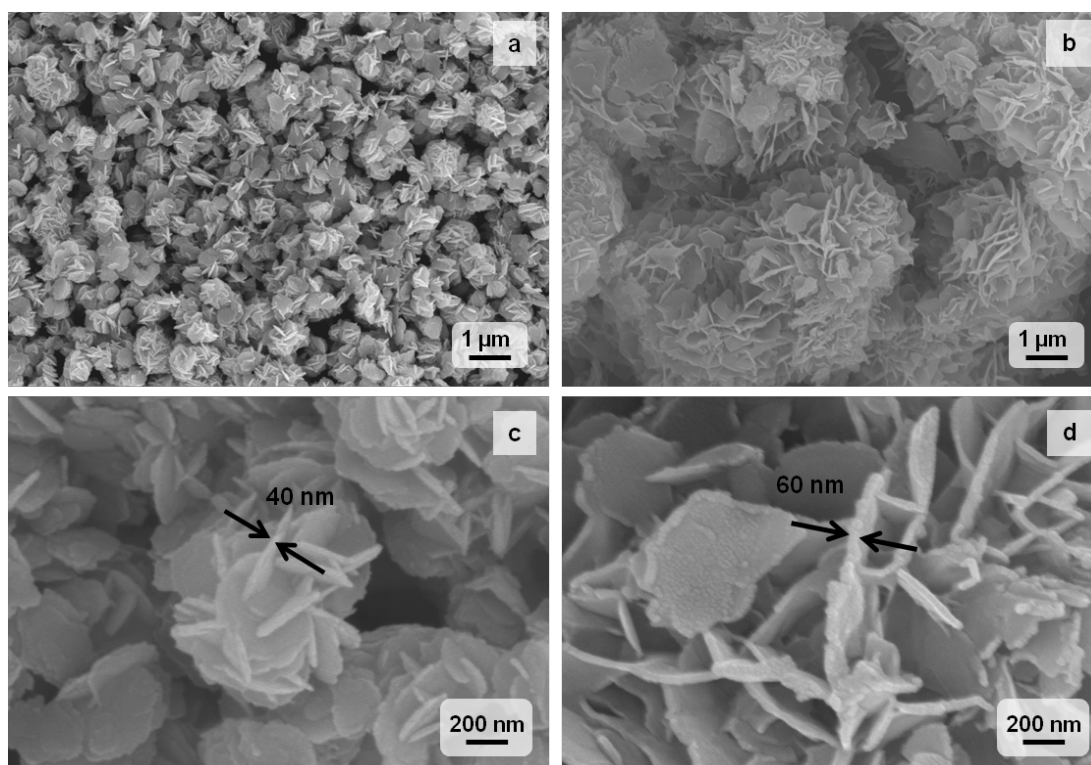


Fig. 3.13. Micrografías FE-SEM de las muestras BNHUS-1 (a y c) y BNHSC-1 (b y d) a distintas magnificaciones.

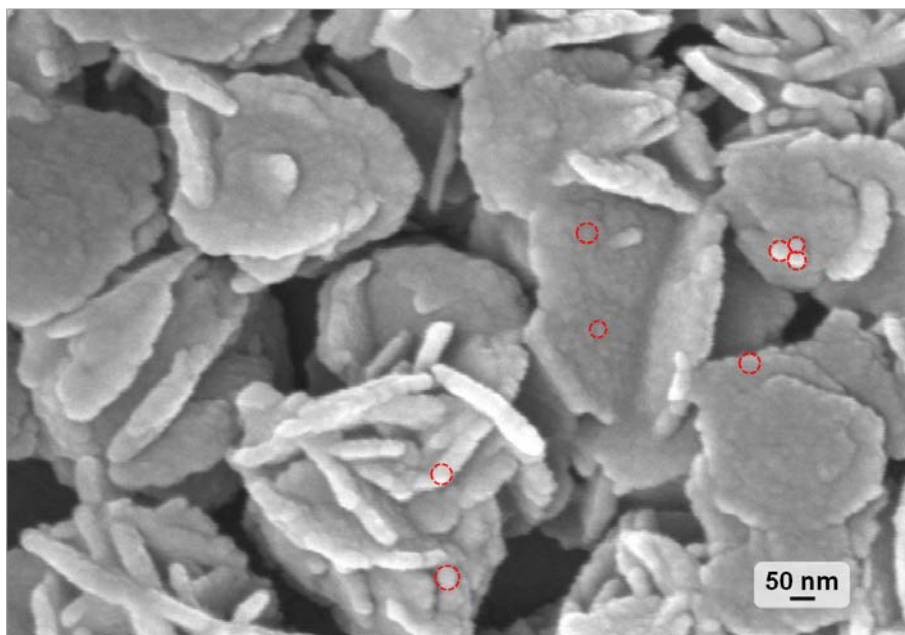


Figura 3.14. Micrografía FE-SEM de la muestra BNHUS-1 donde se distinguen las nanopartículas que conforman las láminas bidimensionales que dan lugar a las flores 3D.

La figura 3.15 muestra sendas imágenes de TEM de las muestras BNHUS-1 (fig. 3.15a) y BNHSC-1 (fig. 3.15b) donde se puede apreciar la diferencia de tamaño de partícula de ambas muestras. Además, en la micrografía de la figura 3.15b, la poca definición de los detalles apunta al gran espesor de la muestra BNHSC-1.

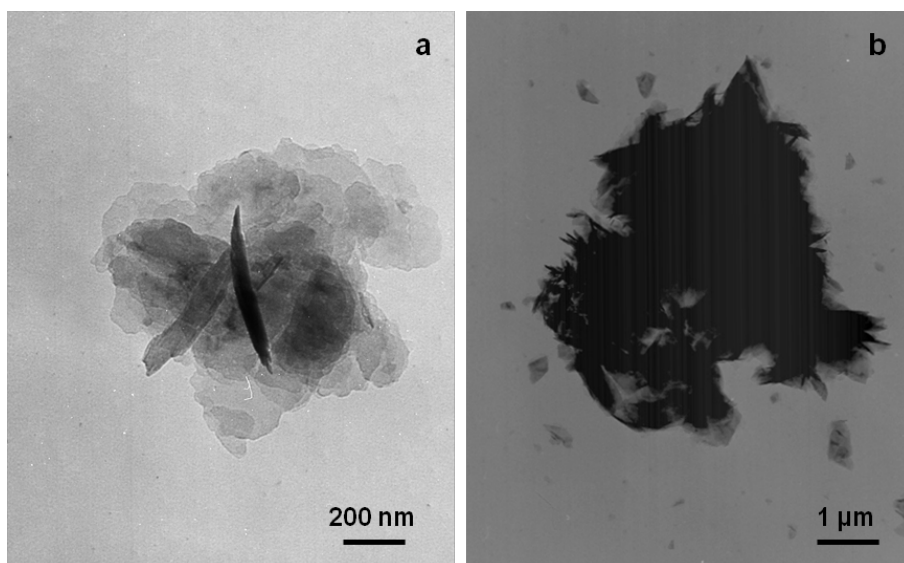


Figura 3.15. Micrografías TEM de las muestras a) BNHUS-1 y b) BNHSC-1.

La observación mediante microscopía electrónica de alta resolución de la muestra BNHUS-1 (fig. 3.16), pone de manifiesto la elevada ordenación de los planos cristalográficos que se obtiene para este polimorfo, como corresponde a un proceso en equilibrio, a pesar de haber sido sintetizada en presencia de ultrasonido. Dicha ordenación conlleva la obtención de distancias interplanares que coinciden con las tabuladas en la ficha JCPDS nº14-0117 (fig. 3.16a). La figura 3.16b muestra otra micrografía HRTEM a mayores aumentos donde se observa que el tamaño de cristal es variable, existiendo cristales con tamaños en torno a los 5 nm, valor por debajo del calculado a partir de los difractogramas (13.9 nm), y cristales con tamaños ligeramente superiores, aunque también por debajo de ese valor.

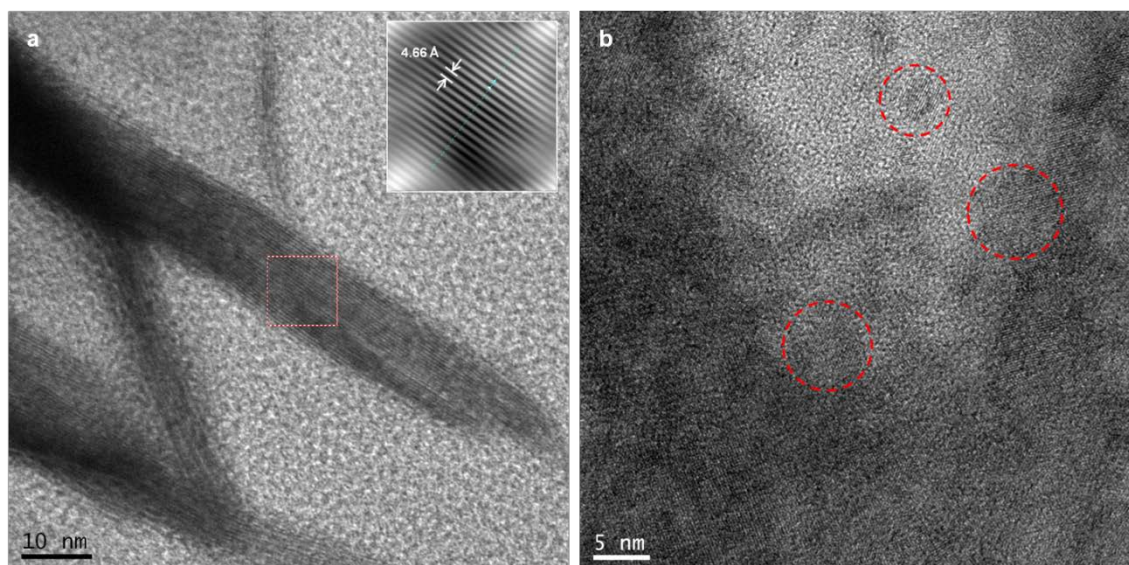


Figura 3.16. Imágenes HRTEM de la muestra BNHUS-1 donde se pueden apreciar las distancias interplanares a lo largo del eje c (a) y el tamaño de los cristales de la muestra (b).

Al igual que con el polimorfo alfa, en la síntesis del polimorfo beta con ultrasonido se ha evaluado la influencia en el tamaño y morfología de los polvos obtenidos del paso de una corriente de aire, la temperatura y la concentración de amoníaco. Las condiciones experimentales de las muestras obtenidas se recogen en la tabla 3.6. En este caso no se ha seguido el criterio de estabilización del pH para dar por

finalizada la reacción sino que se ha empleado un tiempo fijo (180 min) para no introducir nuevas variables.

Tabla 3.6. Condiciones experimentales de los ensayos realizados para comparar la influencia del paso de una corriente de aire, de la temperatura y de la concentración de amoníaco.

Muestra	Vol (mL)	[NH ₃] (mol/L)	Flujo de aire (slpm)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
BNHUS-1	80	2	-	-	27
BNHUS-0.5	80	1	-	-	33
BNHUS-A0.4	35	2	0.4	-	22
BNHUS-A0.6	35	2	0.6	-	21
BNHUS-T5	40	2	-	5	19
BNHUS-T40	40	2	-	40	76
BNHUS-AT10	70	2	0.4	10	11
BNHUS-AT20	70	2	0.4	20	14

Influencia de una corriente de aire: Para evaluar la influencia del paso de una corriente de aire se han realizado dos síntesis empleando un sistema cerrado, utilizando una célula de Suslick (fig. 2.4) y velocidades de flujo de aire de 0.4 y 0.6 slpm (standard liter per minute)). En estas condiciones se han obtenido dos polvos diferentes que han sido denominados BNHUS-A0.4 y BNHUS-A0.6 (tabla 3.6). La refrigeración del sistema, al igual que en la muestra BNHUS-1, se ha hecho mediante un baño de hielo, observándose que la máxima temperatura alcanzada no ha superado nunca los 60 °C.

La figura 3.17 muestra los difractogramas de rayos X de los polvos obtenidos en esas condiciones. Como se puede apreciar, la anchura de los picos difiere entre las

dos muestras, siendo más estrechos en el difractograma correspondiente a la muestra BNHUS-A0.4, indicando de este modo un mayor tamaño de cristal.

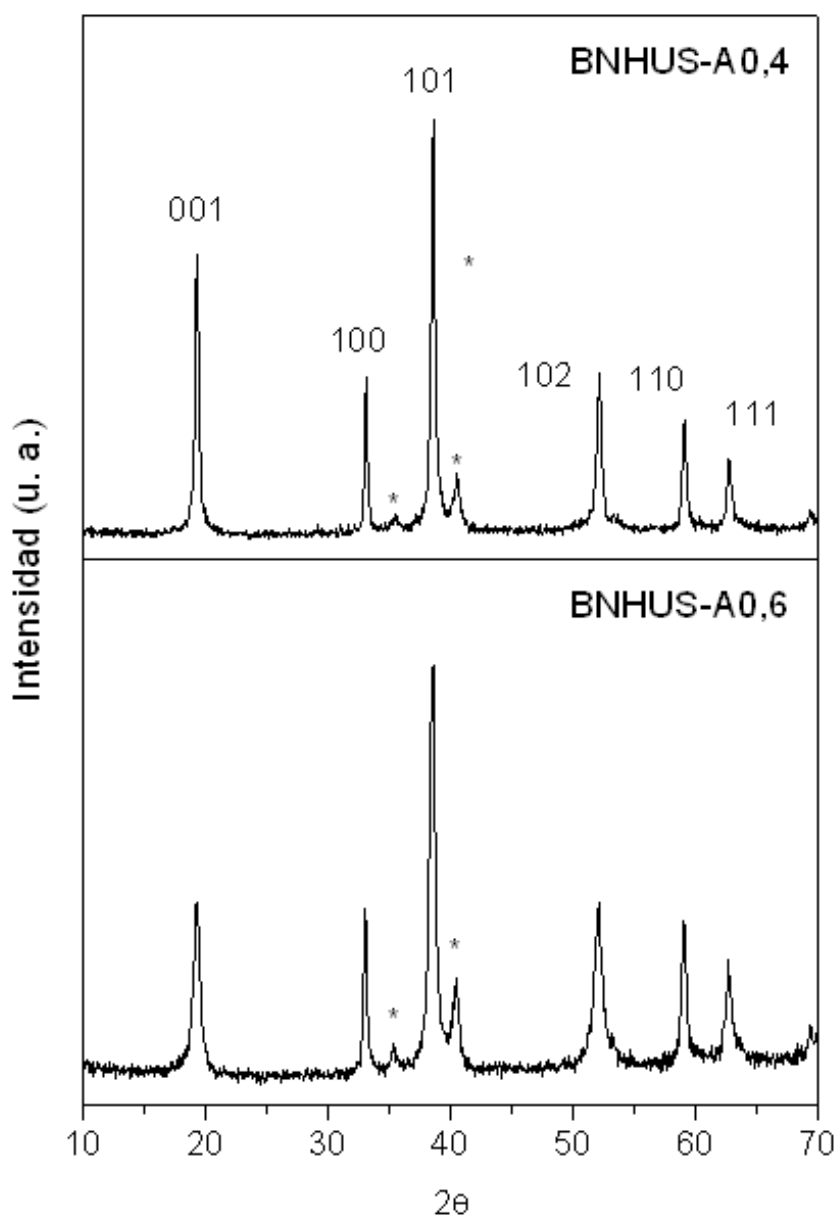


Fig. 3.17. Difractogramas de rayos X de las muestras BNHUS-A0.4 y BNHUS-A0.6. Los picos señalados con * corresponden a trazas de titanio desprendidas de la sonda de ultrasonido por el efecto de la erosión durante los procesos de síntesis.

En este caso, los valores de tamaño de cristal, calculados a partir de los difractogramas utilizando la modificación de Warren de la ecuación de Scherrer

(tabla 3.7), son de 26.2 y 14.0 nm para los polvos BNHUS-A0.4 y BNHUS-A0.6, respectivamente. En cuanto a las distancias interplanares, apenas existe diferencia en la posición del pico (001) y por lo tanto en la distorsión interplanar, siendo los valores calculados para el eje c de 4.60 Å (BNHUS-A0.4) y 4.61 Å (BNHUS-A0.6). El proceso de desgasificación, en el que está basado este método de síntesis, es más eficaz cuanto mayor sea la velocidad del flujo de aire ya que se favorece la eliminación del amoníaco. La disminución de la concentración de amoníaco aumenta la concentración de soluto en el medio y acelera el proceso de nucleación dando como resultado una disminución en el tiempo de inducción y un mayor número de núcleos. La tasa de nucleación sobrepasa así a la de crecimiento y se obtiene un mayor número de cristales de menor tamaño. La diferencia en el tamaño de cristal puede extrapolarse a la diferencia en las superficies específicas, siendo la de la muestra BNHUS-A0.4 de 16.4 m²/g, y la de la muestra BNHUS-A0.6 de 41.8 m²/g. A pesar de que un aumento en la velocidad de flujo de aire acelere la tasa de nucleación, el rendimiento final de la reacción es prácticamente el mismo en ambos casos (22 % para BNHUS-A0.4 y 21 % para BNHUS-A0.6).

Tabla 3.7. Distancia interplanar, tamaño de cristal a lo largo del eje c y superficie específica de los polvos BNHUS-A0.4 y BNHUS-A0.6.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L _{hkl} (nm)	SSA (m ² /g)
BNHUS-A0.4	4.60	26.2	16.4
BNHUS-A0.6	4.61	14.0	41.8

En base a los datos de superficie específica y a la diferencia existente entre los tamaños de cristal cabe esperar, igualmente, una gran diferencia de tamaño de agregado final. Como se puede apreciar en las micrografías FE-SEM incluidas en la

fig.3.18 (a y c), el polvo BNHUS-A0.4 presenta una morfología esférica similar a las flores de un tamaño de partícula de 500 nm con superficies muy irregulares, mientras que el polvo BNHUS-A0.6 (fig. 3.18b y 3.18 d) está compuesto por partículas con morfología bidimensional en forma de plaqueta de entre 100 y 200 nm de base y 20-50 nm de altura. Al igual que ocurriera en las otras síntesis, esta diferencia es debida a una mayor tasa de nucleación que disminuye la concentración local, inhibiendo por tanto el crecimiento de los núcleos ya formados.

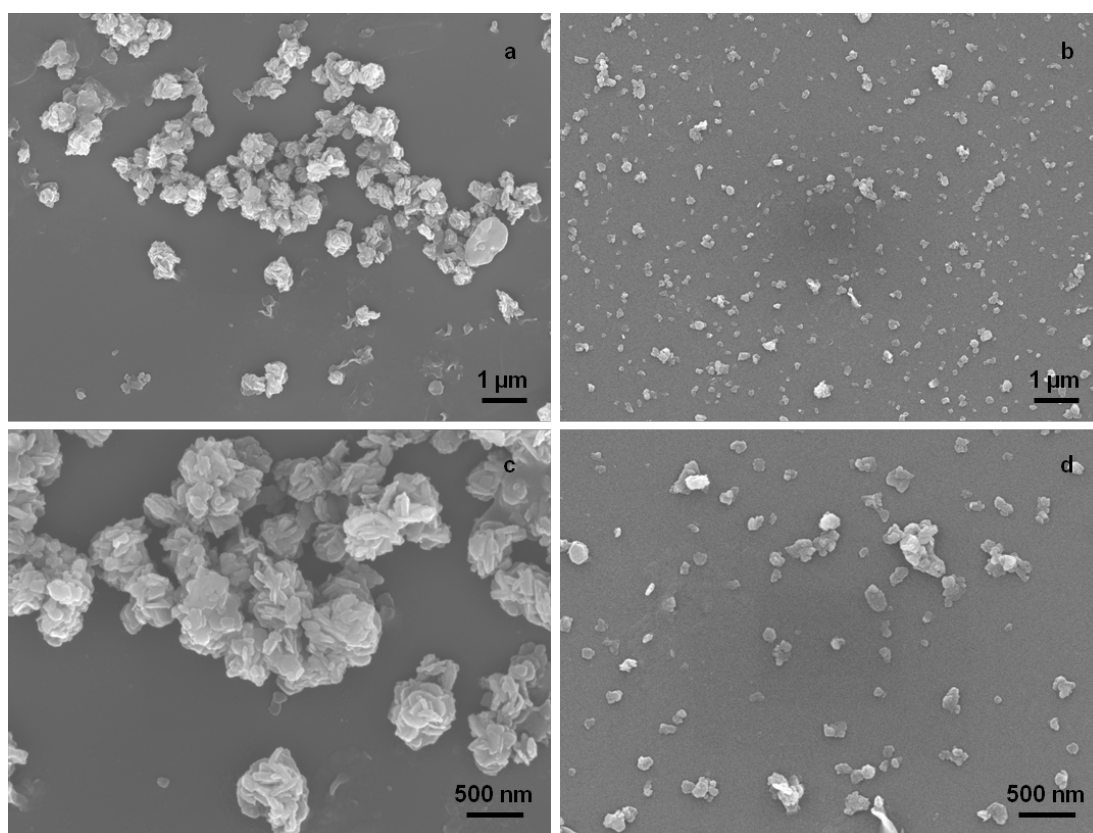


Fig. 3.18. Micrografías FESEM de los polvos BNHUS-A0.4 (a y c) y BNHUS-A0.6 (b y d).

Influencia de la temperatura: Para determinar la influencia de este parámetro se han llevado a cabo dos experimentos diferentes. Por un lado se han sintetizado dos muestras en atmósfera abierta a 5 y 40 °C (muestras BNHUS-T5 y BNHUS-T40) y por otro lado se han sintetizado dos muestras en sistema cerrado bajo una corriente

de aire de 0.4 slpm (utilizando de nuevo la célula de Suslick) a 10 y 20 °C (muestras BNHUS-AT10 y BNHUS-AT20). La temperatura alrededor del recipiente de reacción se ha mantenido constante utilizando un termostato y la del interior de la célula de reacción ha sido medida al final de cada experimento. En los casos en los que se ha empleado una atmósfera abierta la temperatura final fue 30 °C superior a la del baño, y en los casos en los que el sistema era cerrado, la temperatura final estuvo 20 °C por encima de la temperatura del baño. Los 10 °C de diferencia entre los dos sistemas se deben a un mecanismo de refrigeración impuesto por el paso de la corriente de aire en el caso de las síntesis llevadas a cabo en sistema cerrado.

Al igual que en las síntesis anteriores de la fase beta, el análisis de DRX no mostró especial diferencia en las distancias interplanares ni en el tamaño de cristal. En este caso la mayor diferencia se aprecia en el tamaño y la morfología de los agregados (observados por FE-SEM). Como se puede apreciar en la figura 3.19, tanto para el sistema abierto (a y b) como para el sistema cerrado (c y d), a medida que aumenta la temperatura, aumenta el tamaño de partícula. Un aumento de temperatura lleva asociada una disminución en la tensión superficial (σ) y en la viscosidad el medio (η) acuoso, al tiempo que se produce un aumento en la presión de vapor (P_v). Estos tres fenómenos unidos disminuyen el límite de cavitación y aumentan la generación de burbujas generando un mayor número de núcleos de cristalización [53]. Además, el aumento en la temperatura, al igual que el paso de una corriente de aire, favorece la eliminación del amoníaco e incrementa la tasa de nucleación. Por otro lado, la energía aportada al medio en forma de calor hace que aumente la energía superficial de las partículas en el medio de reacción lo que puede dar lugar a fenómenos de coalescencia que favorecen los mecanismos de crecimiento frente a los de nucleación. De este modo, independientemente de la presencia de la corriente de aire, se puede observar como a medida que aumenta la temperatura se obtienen partículas más esféricas y distribuciones de tamaño más estrechas (figura

3.19 b y d), al contrario de lo que ocurre cuando se utilizan temperaturas más bajas, donde se obtienen partículas con forma plana (fig. 3.19c) o irregular (fig 3.19a). Los tamaños de partícula medidos mediante análisis de imagen han sido de 200 y 400 nm para las muestras BNHUS-AT10 (fig. 3.19a) y BNHUS-T5 (fig. 3.19c), respectivamente, y de 0.8 y 1.3 μm para las muestras BNHUS-AT40 (fig. 3.19b) y BNHUS-T20 (fig. 3.19d), respectivamente.

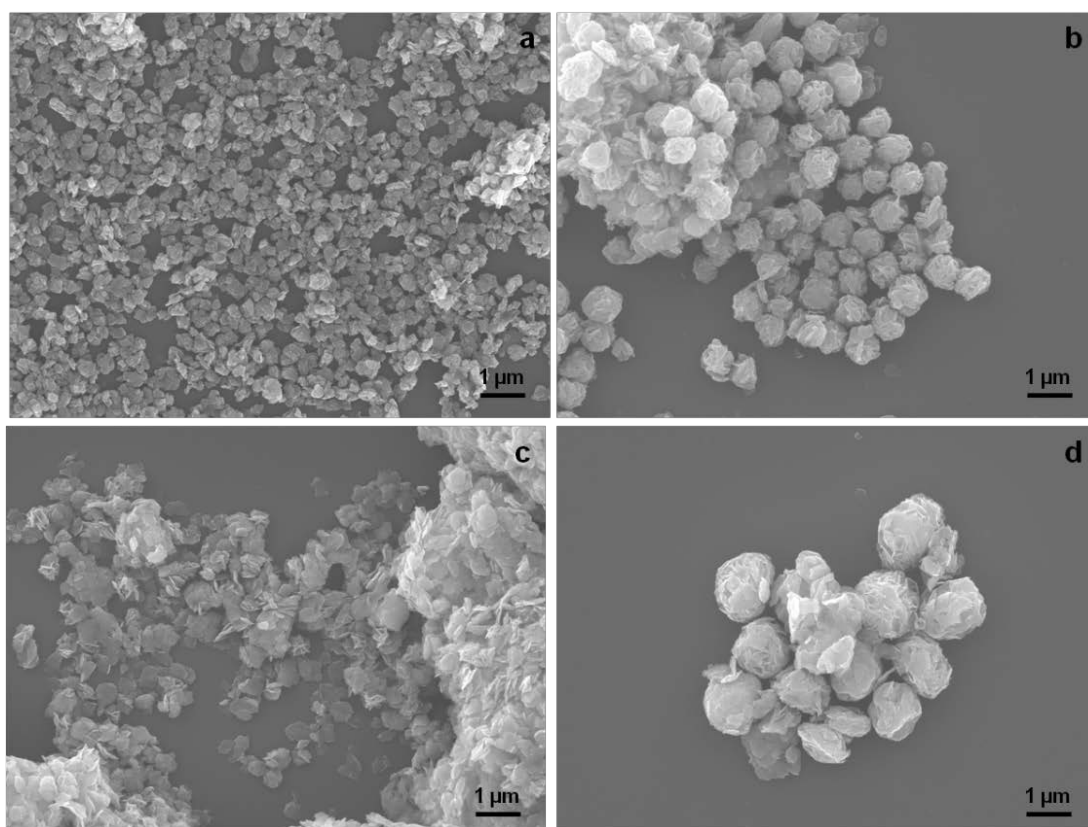


Fig. 3.19. Micrografías FESEM de las muestras a) BNHUS-AT10, b) BNHUS-AT20, c) BNHUS-T5 y d) BNHUS-T40.

Influencia de la concentración de amoníaco: Teniendo en cuenta que la obtención de las muestras BNHUS se basa en un proceso de desgasificación por la acción del ultrasonido, se ha estudiado la influencia de la concentración de amoníaco tanto en la morfología como en el tamaño de partícula. Para ello se ha sintetizado una nueva

muestra con una concentración de amoníaco de 1.0 mol/L para ser comparada con la muestra BNHUS-1, ya descrita, donde la concentración de amoníaco empleada fue de 2.0 mol/L. La nueva muestra ha sido denominada BNHUS-0.5 (por haber sido obtenida utilizando la mitad de la concentración que en la muestra BNHUS-1). La tabla 3.8 muestra los valores de distancia interplanar, tamaño de cristal a lo largo del eje *c* y superficie específica de ambos polvos.

Tabla 3.8. Condiciones de síntesis, tamaños de cristal, distancias interplanares, superficie específica y rendimiento de los polvos BNHUS-1 y BNHUS-0.5.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m^2/g)	η (%)
BNHUS-1	4.57	13.9	30.3	27
BNHUS-0.5	4.62	14.0	62.0	61

Como se puede observar, una disminución de la concentración de amoníaco parece no afectar ni a la distancia interplanar (4.57 y 4.62 Å para las muestras BNHUS-1 y BNHUS-0.5, respectivamente) ni al tamaño de cristal (13.9 nm (BNHUS-1) y 14.0 nm (BNHUS-0.5)), sin embargo sí que existe una clara influencia tanto en la superficie específica como en el rendimiento del proceso. En lo referente a la superficie específica, se observa un gran aumento al disminuir la concentración de amoníaco, siendo la de la muestra BNHUS-0.5 (62.0 m^2/g) ligeramente superior al doble de la de BNHUS-1 (30.3 m^2/g). Además, si se observan las micrografías FESEM de la figura 3.20, se puede apreciar un cambio en la morfología de las partículas. Cuando la concentración de amoníaco es 2.0 mol/L, se obtienen partículas con una morfología floral y tamaños de alrededor de 800 nm (fig. 3.20a), mientras que al disminuir la concentración de amoníaco a la mitad, se obtienen partículas planas y de tamaño inferior a 400 nm (figs. 3.20b y 3.20c). Teniendo en

cuenta que la superficie específica es inversamente proporcional al tamaño de partícula, la disminución de tamaño, se traduce en un aumento de la misma. Al igual que en los casos anteriores, la diferencia se justifica en base a la mayor tasa de nucleación que se produce al disminuir la concentración de amoníaco. De este modo la “desaminación” necesaria para formar el hidróxido es más fácil de producir, alcanzándose más fácilmente las condiciones de sobresaturación y por tanto logrando mayor número de núcleos de cristalización. El aumento del rendimiento desde un 27 a un 61 % se explica del mismo modo, al haber menos amoníaco, la precipitación del hidróxido de níquel se incrementa.

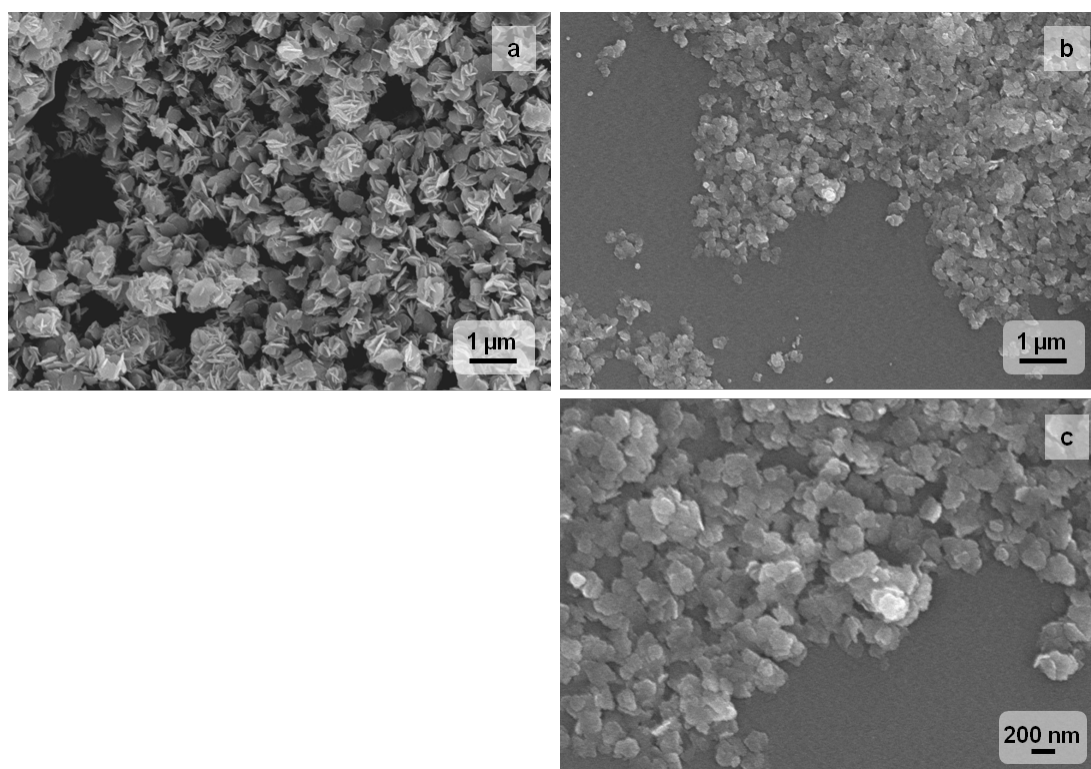


Fig. 3.20. Micrografías FESEM de las muestras BNHUS-1 (a) y BNHUS-0.5 (b y c) en las que se puede apreciar un cambio morfológico al variar la concentración de amoníaco utilizada.

En cuanto a la diferente morfología de las partículas obtenidas, no existe una explicación clara al respecto aunque sí que se ha observado una relación entre la concentración de ligando complejante y la morfología final de las partículas. De

acuerdo a los estudios de Luo *et al.*, en los que sintetizan hidróxido de níquel por un tratamiento térmico utilizando etilendiamina como agente complejante, dependiendo de la concentración de ligando obtienen morfología floral (altas concentraciones) o en forma de placas (bajas concentraciones) [38]. Por otro lado, Sampanthar *et al.* en sus estudios sobre la síntesis de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (con la misma estructura cristalina que el $\text{Ni}(\text{OH})_2$) postulan que el empleo de etilendiamina proporciona una cierta flexibilidad a las placas hexagonales en crecimiento lo que facilita su deformación y favorece el ensamblaje de dichas placas para dar lugar a diferentes morfologías [81]. El crecimiento del $\text{Co}(\text{OH})_2$ es descrito a través de la interacción de octaedros de grupos OH^- , en cuyo interior albergan un átomo de Co^{2+} , y que poseen moléculas de complejante ancladas en superficie. En este sentido, un exceso de agente complejante favorecería la formación de estructuras en forma de flor por la flexibilidad extra que proporcionarían a las partículas planas durante su crecimiento.

3.3. Breve comparativa de los polimorfos α y β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

El objetivo de este apartado es comparar los dos polimorfos del hidróxido de níquel obtenidos en presencia de ultrasonido para evaluar las diferencias estructurales y morfológicas entre ellos y poder predecir su comportamiento en diferentes aplicaciones. Para ello se van a comparar los polvos BNHUS-1 y ANHUS-1.

Las diferencias existentes entre estos polvos provienen en primera instancia de la diferente cristalografía que presentan. A lo largo de este capítulo se ha puesto de manifiesto tanto la baja cristalinidad y el carácter turbostrático de la fase alfa, como la alta ordenación de la estructura de la fase beta. La figura 3.21 muestra el difractograma de rayos X de los dos polvos.

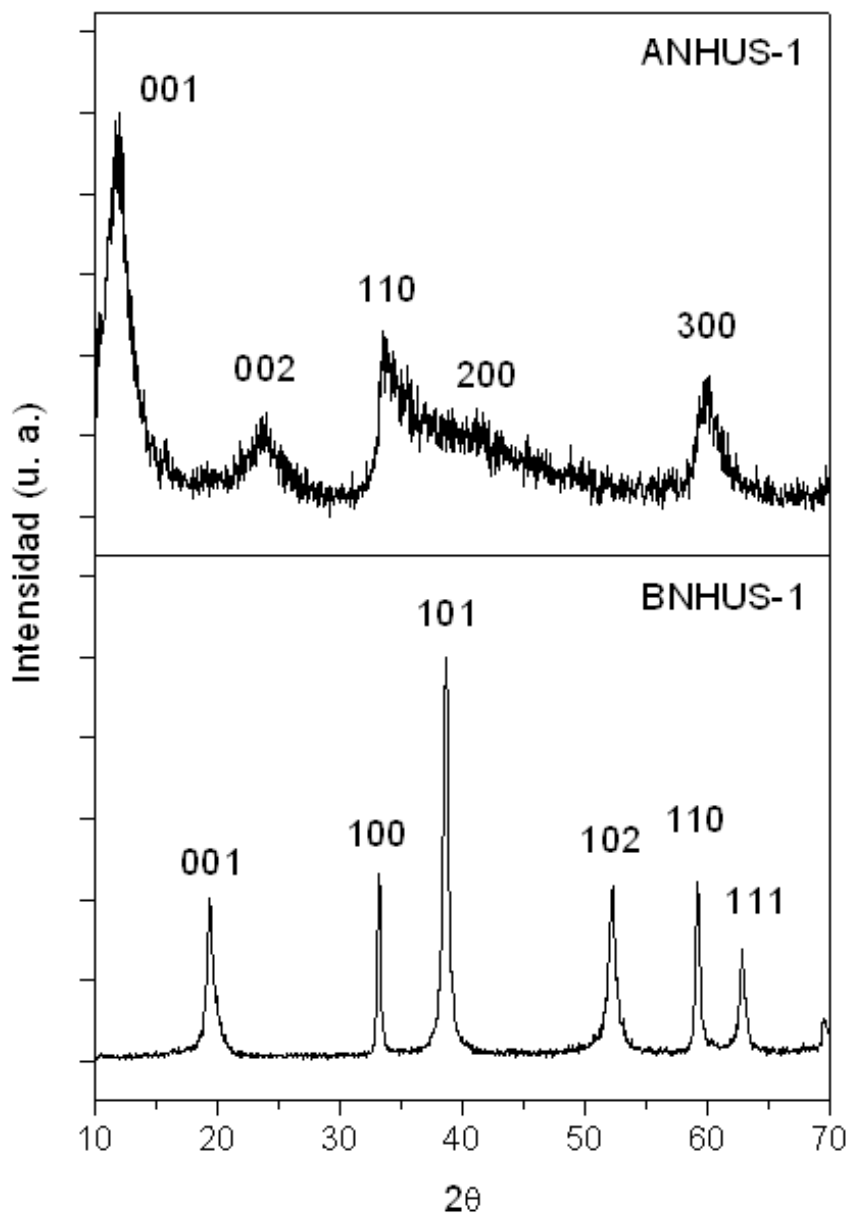


Fig. 3.21. DRX de las muestras ANHUS-1 y BNHUS-1.

A partir de estos difractogramas y mediante la modificación de Warren de la ecuación de Scherrer se ha calculado tanto la distancia interplanar (4.57 Å y 7.51, para las muestras BNHUS-1 y ANHUS-1, respectivamente) como el tamaño de cristal a lo largo del eje c (13.9 nm y 2.5 nm, para las muestras BNHUS-1 y ANHUS-1, respectivamente). El tamaño final de agregado 3D, en ambos casos con morfología floral, se ha calculado a partir de las imágenes FESEM, siendo de

alrededor de $0.8\ \mu\text{m}$ para el polvo BNHUS-1, y de unos $400\ \text{nm}$ para el polvo ANHUS-1 (fig. 3.22)

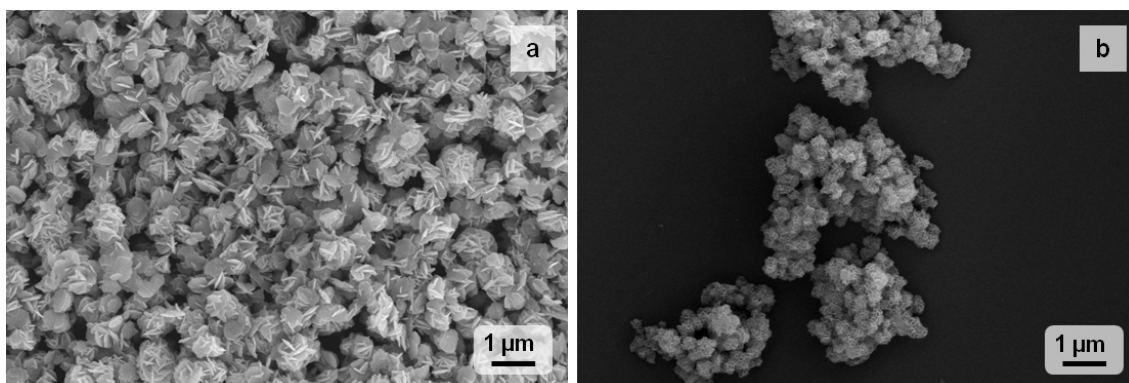


Fig. 3.22. Imágenes FESEM de a) BNHUS-1 y b) ANHUS-1.

La turbostraticidad de la fase alfa es consecuencia de la incorporación de los iones nitrato en el espacio interlaminar de su estructura. La presencia de dichos iones se manifiesta claramente en el análisis de su comportamiento térmico. En la curva de ATD (fig. 3.23a) se observa la presencia de un pico correspondiente a la descomposición de dicho nitratos a aproximadamente $350\ ^\circ\text{C}$ que se corrobora por el análisis mediante FTIR de los gases generados a esa temperatura que presentan la tensión $\nu(\text{NO})$ del dióxido de nitrógeno (NO_2) como se discutió en la figura 3.7. En el caso de la fase beta no se observa ningún pico en la curva de ATD-TG (fig. 3.23b) más allá de la deshidratación del hidróxido de níquel para pasar a su correspondiente óxido, lo cual implica que no existen iones nitratos atrapados en la estructura de dicho polimorfo.

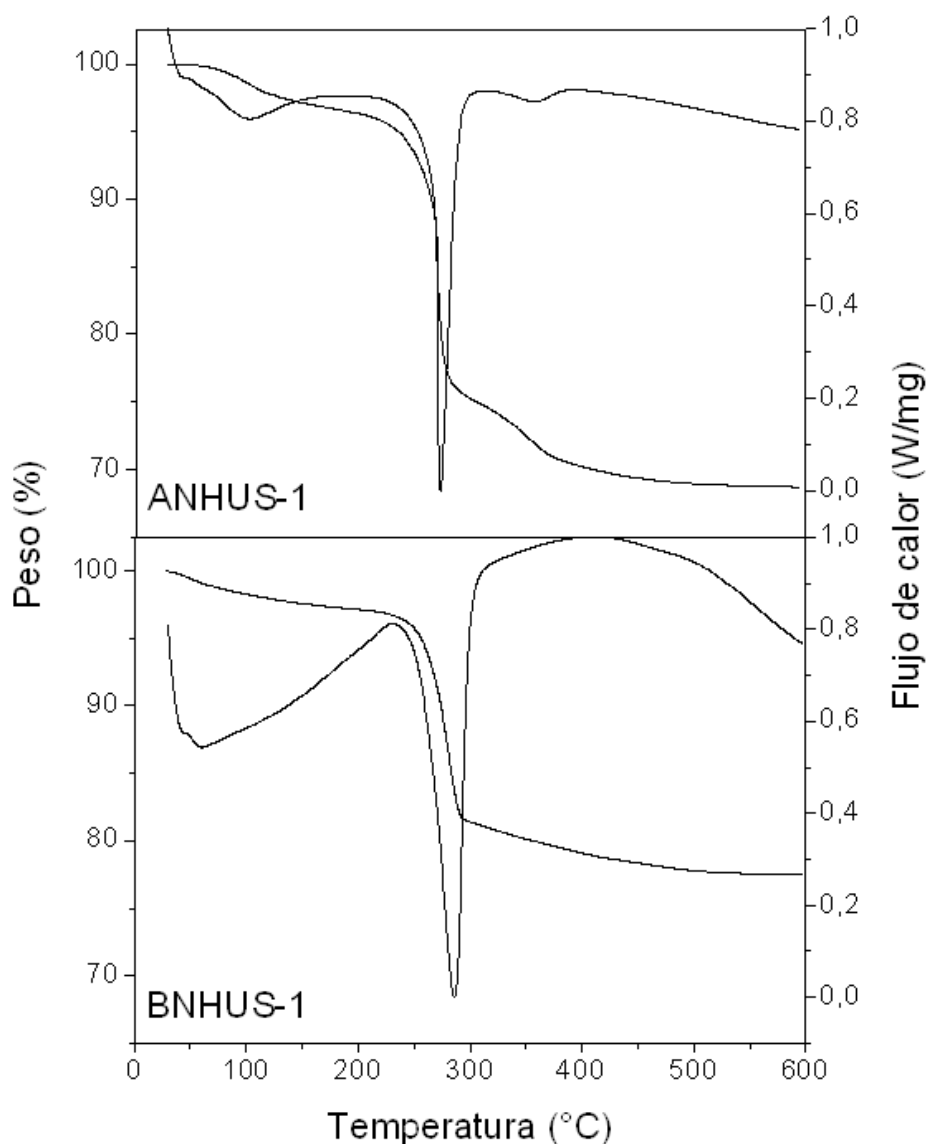


Fig. 3.23. Curvas ATD-TG de las muestras BNHUS-1 y ANHUS-1.

La pérdida de agua en la muestra BNHUS-1 equivale a un 3 % del peso total, muy por debajo del 7 % correspondiente a la muestra ANHUS-1. La deshidratación del hidróxido para pasar al óxido, alrededor de 250 °C, equivale al 17 % en el caso del polvo ANHUS-1 mientras que en el polvo BNHUS-1 es solo de un 15 %. La menor pérdida de agua superficial en el caso de la muestra BNHUS-1 es también consecuencia de la estructura ordenada de este polimorfo que no permite la intercalación de moléculas de agua en el interior de su estructura, debiéndose todo el agua perdida a agua superficial.

Los espectros FTIR normalizados de ambos polvos se representan en la figura 3.24 donde se pueden observar tres diferencias significativas. Por un lado, en la muestra ANHUS-1 aparece una banda ancha entre $3670\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, mientras que en la muestra BNHUS-1 solo aparece una banda estrecha centrada a 3640 cm^{-1} seguida de un hombro de menor intensidad. Las bandas que aparecen en esta zona son bandas de tensión del enlace O-H. En el caso de la muestra BNHUS-1, la banda estrecha es debida a los grupos hidroxilo que se encuentran enlazados al níquel formando parte de la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Sin embargo, en el caso de la muestra ANHUS-1, el ensanchamiento de esta banda indica la presencia de grupos OH libres, es decir, no enlazados al metal, que en este caso corresponden al agua de hidratación y al agua intersticial que posee el polimorfo alfa. La banda que correspondería a los grupos OH enlazados al níquel en esta muestra queda solapada con la anterior y no puede distinguirse. En el caso de la muestra BNHUS-1, el hombro observado a continuación de la de 3640 cm^{-1} corresponde al agua superficial. La segunda diferencia entre ambas muestras es la intensidad de la banda de tensión del enlace N-O que aparece a 1384 cm^{-1} . La presencia de esta banda se debe al precursor de níquel utilizado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que puede quedar en pequeñas proporciones en la superficie del polvo incluso después de haber sido lavado y secado. En el caso del polvo BNHUS-1, esta banda no aparece al analizar, mediante FTIR, los gases desprendidos durante el ATD-TG ya que la eliminación de estos grupos se lleva a cabo en las primeras etapas del ensayo y se enmascara con la pérdida de agua de deshidratación. La diferencia de intensidades en esta banda en el FTIR en polvo de la muestra ANHUS-1 se debe a la presencia no solo de los nitratos superficiales, sino de los que quedan ocluidos en los espacios interplanares y que confieren a este polimorfo su turbostraticidad. Por último, la tercera diferencia entre los dos espectros se encuentra en la posición de las bandas $\delta_{\text{Ni-O-H}}$ y $\nu_{\text{Ni-O}}$ que aparecen a 662 y 490 cm^{-1} para ANHUS-1 y 547 y 468 cm^{-1} para BNHUS-1. De acuerdo a los datos recogidos en la bibliografía [82], la banda de

tensión del enlace Ni-O ($\nu_{\text{Ni-O}}$) y la de deformación del enlace Ni-O-H ($\delta_{\text{Ni-O-H}}$) de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ aparecen a 540 y 470 cm^{-1} , respectivamente. En el caso de la muestra BNHUS-1 los datos experimentales cuadran con los encontrados en la bibliografía, sin embargo, para la muestra ANHUS-1, las bandas se encuentran desplazadas hacia mayores números de onda. Este desplazamiento a mayores números de onda indica una mayor fortaleza del enlace Ni-O. Al haber una deficiencia de grupos OH en la estructura de este polimorfo, existe una mayor densidad de carga positiva que hace que los grupos OH que están unidos al níquel sientan una mayor atracción hacia el metal y se fortalezca el enlace.

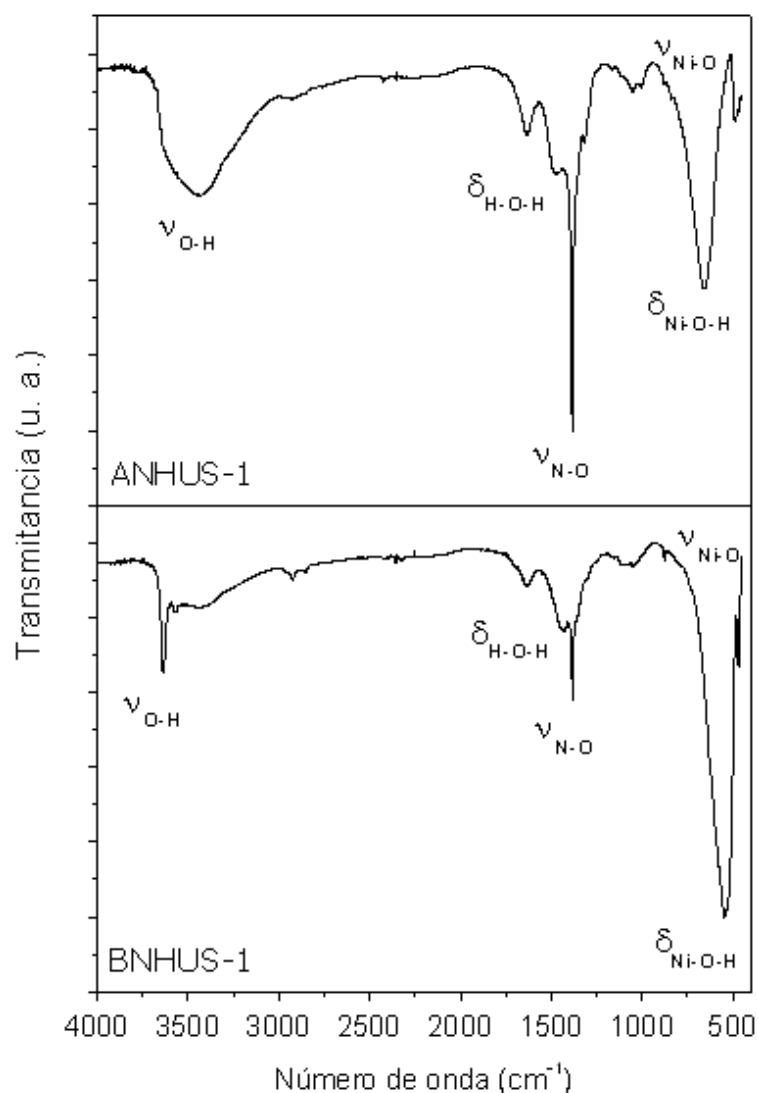


Fig. 3.24. Espectros FTIR en polvo de las muestras ANHUS-1 y BNHUS-1.

Igualmente, ambos polimorfos presentan distintas propiedades ópticas, las cuales se han evaluado a partir de los espectros de ultravioleta visible en polvo registrados entre 200 y 800 nm a temperatura ambiente (figs. 3.25a (ANHUS-1) y 3.25c (BNHUS-1)). Como se puede observar los espectros de ambos polvos muestran las mismas bandas. Las que aparecen a aproximadamente 395 y 675 nm, corresponden a las transiciones electrónicas $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ y $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$, y el pequeño hombro que aparece a 750 nm se atribuye a la transición prohibida $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3E_g(G)$ [83]. La banda que aparece a 250 nm corresponde al band gap óptico que se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{A(E_g - h\nu)^n}{h\nu}$$

donde α es el coeficiente de absorción, A es una constante, E_g es la energía del band gap y n es un número que equivale a 0.5 para compuestos con un band gap directo y a 2 para compuestos con un bandgap indirecto [84, 85]. Gráficamente el band gap se puede calcular extrapolando a $\alpha = 0$ la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ (fig. 25 b y d). De acuerdo a estas curvas el band gap de la muestra ANHUS-1 (fig. 3.25b) es de 4.00 eV mientras que en el caso de la muestra BNHUS-1 (fig. 3.25d), el band gap es de 4.62 eV. El valor calculado experimentalmente para la muestra BNHUS-1 es superior al encontrado en la bibliografía (3.6 - 3.9 eV) lo cual puede deberse al efecto nanocristalino que posee este material [86]. En el caso de la muestra ANHUS-1, el valor no puede compararse con datos publicados ya que todos se refieren a la fase beta del hidróxido de níquel y no al polimorfo alfa. Los valores calculados en este trabajo son los primeros publicados sobre dicho polimorfo, ya que es la primera vez que se lleva a cabo una descripción y caracterización tan exhaustiva de esta fase [67, 87]. El menor valor de band gap de la muestra ANHUS-1, en comparación con la muestra BNHUS-1, puede ser debido al mayor número de defectos cristalinos presentes en el polimorfo alfa.

El hecho de obtener valores de band gap más elevados que los teóricos, especialmente en el caso de la muestra BNHUS-1, postula a este material como un buen semiconductor para su utilización en DSCs (Dye Sensitize Solar Cells), ya que en este tipo de dispositivos se utilizan materiales semiconductores con un alto valor de band gap. Para ello, sería necesario conocer el tiempo de vida medio de los electrones en la banda de conducción para poder estimar la viabilidad de utilizar este material en este tipo de dispositivos.

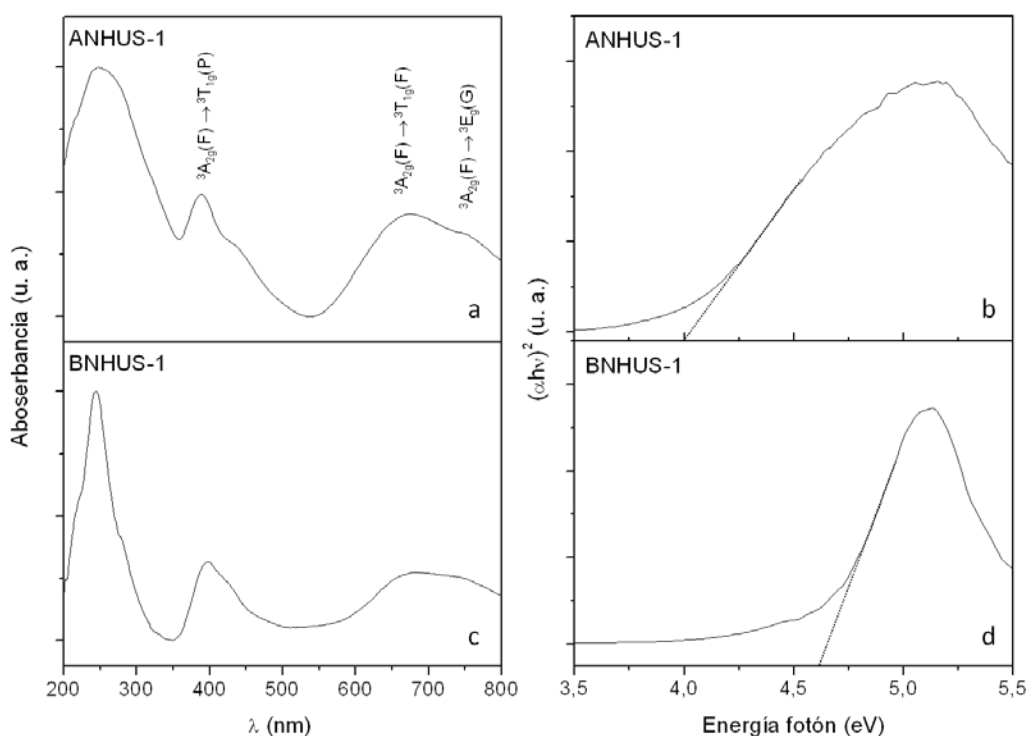


Fig. 3.25. Espectros de UV-vis de las muestras ANHUS-1 (a) y BNHUS-1 (c) y sus correspondientes curvas $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ (ANHUS-1 (b) y BNHUS-1 (d)).

Capítulo 4. Síntesis de hidróxido de níquel con modificadores

La necesidad de alcanzar un control en el tamaño y la forma de los sistemas nanométricos particulados ha potenciado las líneas de investigación sobre el empleo de surfactantes y otros modificadores que permita por un lado alcanzar dicho control en el tamaño, y por otro la síntesis de partículas nanométricas con formas complejas. Por este motivo, una vez estudiada la síntesis de los dos polimorfos del hidróxido de níquel y la influencia del ultrasonido en la cristalografía de los polvos obtenidos, se ha llevado a cabo el estudio sobre la influencia de modificadores o aditivos de síntesis en la morfología y tamaño del polimorfo beta. Para ello se ha seguido el método de síntesis de dicho polimorfo, es decir, la precipitación por desplazamiento del equilibrio desde el ion complejo hexaamin níquel (II) utilizando ultrasonido, y se han evaluado tres tipos de aditivos diferentes: i) aniónico (ácido poliacrílico), ii) catiónico (polivinilpirrolidona) y iii) neutro (alcohol polivinílico). Las estructuras moleculares de estos compuestos poliméricos se muestran en la figura 4.1. El ácido poliacrílico (PAA) ha sido elegido por sus ventajas como dispersante en suspensiones de óxido de níquel y por su capacidad de estabilizar nanopartículas metálicas en medio acuoso [88, 89]. En el caso del alcohol polivinílico (PVA), se ha tenido en cuenta su utilización en suspensiones cerámicas para su posterior conformado por técnicas coloidales [90], y la polivinilpirrolidona (PVP) ha sido escogida por su capacidad para estabilizar nanopartículas metálicas por el mecanismo estérico así como por permitir controlar la morfología del níquel metálico durante los procesos de síntesis [91-93].

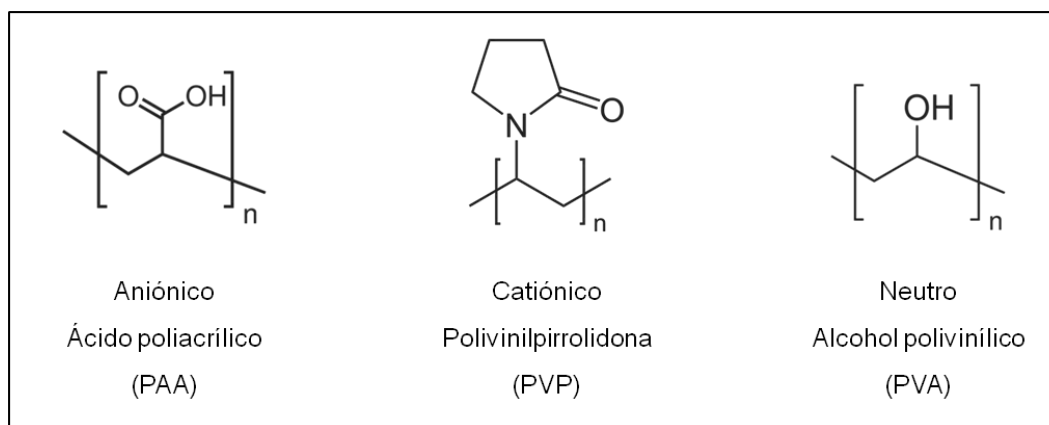


Figura 4.1. Estructuras de los aditivos empleados en la síntesis del polimorfo beta para evaluar su influencia en la morfología y el tamaño de partícula final.

En todos los casos se ha empleado un 2 % (p/p) del modificador respecto al $\text{Ni}(\text{OH})_2$ final (suponiendo un rendimiento del 100 %) y la adición se ha realizado por goteo de una disolución al 0.1 % (p/p) del modificador a una velocidad de 0.11 ml/min directamente sobre el medio de reacción. En los casos en los que se ha utilizado ácido poliacrílico (PAA) o alcohol polivinílico (PVA), la disolución del modificador se ha preparado en agua, mientras que en el caso de utilizar polivinilpirrolidona (PVP), se ha utilizado etanol. En todos los casos la adición del modificador comienza en el momento en el que se empieza a aplicar ultrasonido. Tanto estas, como el resto de las condiciones experimentales se muestran en la tabla 4.1. La notación de las muestras en este caso ha sido: NHPAA (cuando el aditivo empleado ha sido ácido poliacrílico), NHPVP (cuando se ha utilizado polivinilpirrolidona) y NHPVA (cuando el aditivo ha sido alcohol polivinílico).

Tabla 4.1. Condiciones experimentales de las muestras NHPVA, NHPVP y NHPAA.

Muestra	Aditivo	Vol. (mL)	[NH ₃] (mol/L)	[Ni ²⁺] (mol/L)	% (p/p) aditivo *	R(Ni ²⁺ :aditivo) (mol:mol)	Veloc. adición (mL/min)	Tiempo (min)
NHPVA	PVA 0.1 % en H ₂ O	40	2.0	0.1	2	25	0.11	90
NHPVP	PVP 0.1 % en EtOH	40	2.0	0.1	2	60	0.11	90
NHPAA	PAA 0.1 % en H ₂ O	40	2.0	0.1	2	40	0.11	90

* porcentaje de aditivo respecto al peso de Ni(OH)₂ final suponiendo un rendimiento del 100 %.

Las síntesis llevadas a cabo en presencia de PVP y PVA (polvos NHPVP y NHPVA, respectivamente) dan como resultado un polvo de color gris verdoso que ha sido identificado en ambos casos como el polimorfo beta del hidróxido de níquel mediante difracción de rayos X (fig. 4.2). Al igual que ocurría en algunas de las síntesis del polimorfo beta (polvos BNHUS-A0.4 y BNHUS-A0.6) aquí también se ha observado la presencia de partículas de titanio procedentes de la sonda de ultrasonido empleada (principalmente en la muestra NHPVA). Por otro lado, en el caso de la utilización de PAA (muestra NHPAA) solo se ha obtenido una ínfima cantidad de polvo de color gris oscuro cuyo difractograma se corresponde con el titanio, aunque se pueden apreciar algunos de los picos correspondientes al hidróxido de níquel. (fig. 4.3).

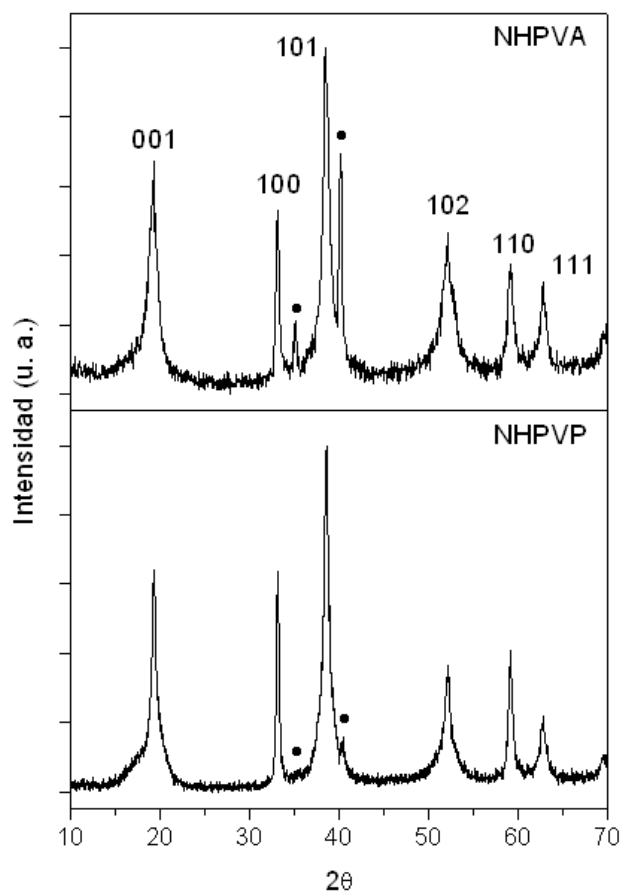


Figura 4.2. DRX de los polvos NHPVA y NHPVP correspondientes a la fase β -Ni(OH)₂. Los picos señalados con • corresponden a titanio proveniente de la sonda de ultrasonido durante el proceso de síntesis.

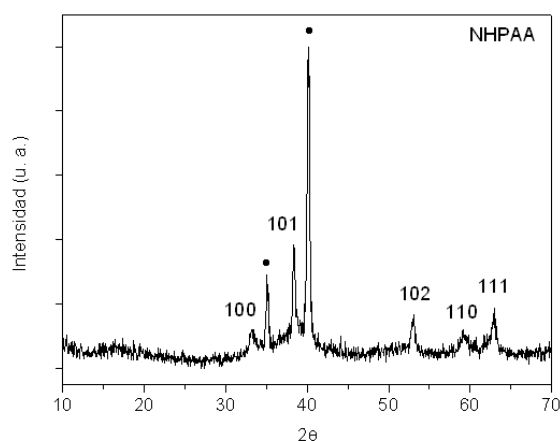


Figura 4.3. DRX del polvo NHPAA donde los picos predominantes (•) son los correspondientes al titanio de la sonda de ultrasonido.

A pesar de los buenos resultados que proporciona el ácido poliacrílico como dispersante de óxido de níquel [88] o de níquel metálico [89], su empleo como aditivo de síntesis parece inhibir la precipitación del hidróxido. De acuerdo a los trabajos de Chou *et al.* [89], en los que sintetizan níquel nanométrico por reducción con hidrazina y evalúan la capacidad dispersiva del PAA y de la PVP, la disociación del ácido poliacrílico en medio básico da lugar al poliacrilato, cargado negativamente, que se une con relativa facilidad a los iones Ni^{2+} en disolución formando un complejo estable que impide la precipitación del catión.

En el caso de la muestra NHPAA, la inhibición de la precipitación no es total ya que, según el difractograma de rayos X de la figura 4.3, se pueden observar picos pertenecientes a la fase beta del hidróxido de níquel (a pesar de ello, la posterior caracterización de este polvo no se ha podido llevar a cabo debido a la escasez de muestra y a la contaminación del polvo por parte del titanio). La aparición de dichos picos de difracción puede ser consecuencia del método de adición del PAA durante el proceso de síntesis. Al comienzo de la reacción se tiene una disolución homogénea de los complejos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a un pH cercano a 11. Sobre esta disolución se empieza a aplicar ultrasonido y al mismo tiempo comienza la adición del PAA (a partir de una disolución 0.1 % p/p en agua) a una velocidad de 0.11 mL/min. Teniendo en cuenta el pH, el PAA se disocia inmediatamente al entrar en contacto con la disolución amoniacal, sin embargo, al existir un exceso de amoníaco en el medio no hay cationes Ni^{2+} susceptibles de ser complejados por la forma cargada del PAA, ya que están todos formando parte de los complejos amoniacales. A medida que avanza el proceso y va disminuyendo la cantidad de amoníaco por efecto del ultrasonido, los cationes metálicos que van quedando libres son captados por los aniones poliacrilato para formar los complejos estables que impiden la precipitación del hidróxido. Pero como la adición total del 2 % (p/p) del aditivo acaba antes de los 90 minutos de aplicación de ultrasonido, el tiempo

restante hasta la finalización permite que aumente la concentración de cationes que están libres de precipitar en forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puesto que todo el poliacrilato está ya formando complejos con otros cationes Ni^{2+} .

Por su parte, la utilización de PVP (muestra NHPVP) o PVA (muestra NHPVA) como aditivo sí permite la síntesis de materiales y, como se muestra en las figuras 4.4 y 4.5, su empleo lleva a la obtención de la fase beta del hidróxido de níquel con morfología en forma de placas, a diferencia de lo que ocurría en ausencia de aditivos donde se obtenían partículas con morfología floral.

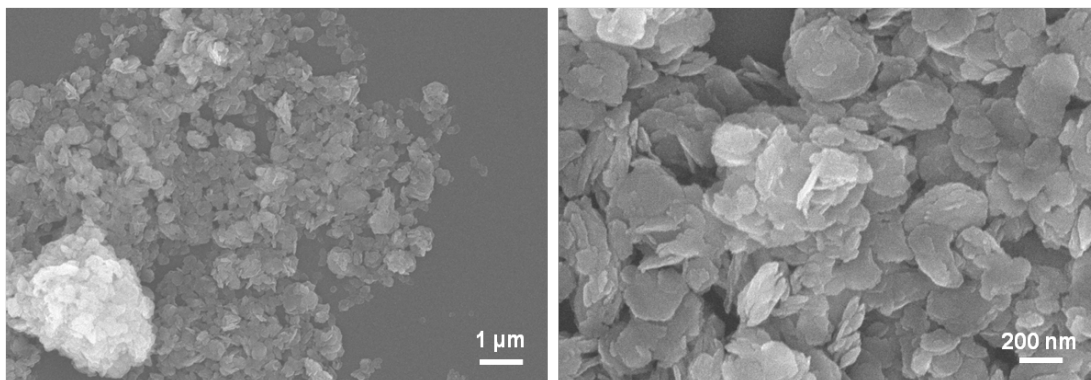


Figura 4.4. Micrografías FESEM de la muestra NHPVP.

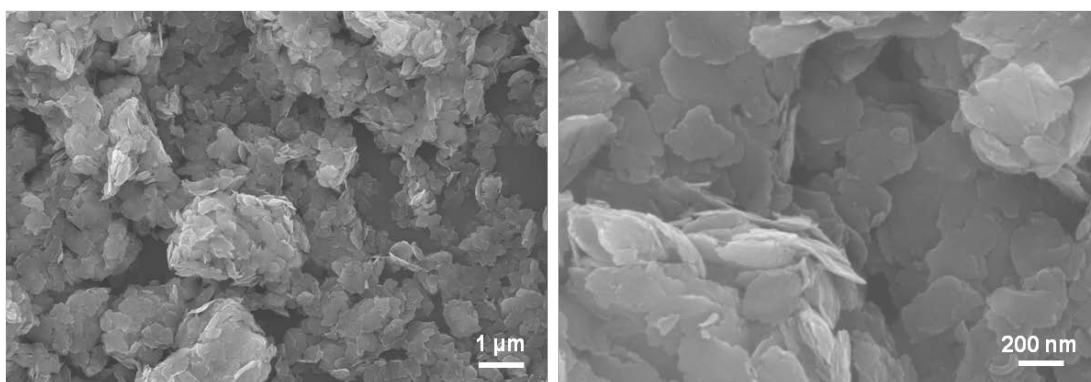


Figura 4.5. Micrografía FESEM de la muestra NHPVA.

Existen distintas propuestas sobre el modo de anclaje de la PVP sobre la superficie de metales, óxidos e hidróxidos y de cómo éste modifica la morfología y el tamaño de las partículas de síntesis. Por un lado, Pattanaik *et al.* sugieren que la PVP se

une a la superficie de determinados óxidos inorgánicos a través de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carbonilo de la PVP y la superficie solvatada de dichos óxidos. De esta manera inhibe el crecimiento e impide la aglomeración [94]. Por otro lado, Nishimura *et al.* consideran la ionización del oxígeno del grupo carbonilo de la PVP, lo que favorece su interacción con los cationes metálicos presentes en el medio [95]. Por último, Zhang *et al.* proponen la formación de un complejo a través de los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno y/o nitrógeno de la PVP y los átomos metálicos presentes en el medio [91].

Como ya se mencionó al describir la estructura cristalográfica del hidróxido de níquel, ésta se puede entender como capas de átomos de níquel unidas entre sí por enlaces de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo que se encuentran anclados en la superficie de dichas láminas (fig. 2.1). En base a esta estructura, la unión de la PVP a través del oxígeno, del nitrógeno o de ambos átomos a la superficie de las láminas impediría el crecimiento de la estructura a lo largo de esa dirección por un mecanismo estérico favoreciendo la obtención de partículas planas. Dicho impedimento estérico es generado por la presencia del anillo de pirrolidona que impide el acercamiento de las moléculas de hidróxido de níquel a la superficie de las láminas en crecimiento. La adsorción de la PVP se produce de manera preferencial sobre la superficie del plano (001) por lo que las partículas crecen de manera perpendicular a dicho plano. La figura 4.6 muestra un esquema de la interacción de la PVP con las partículas de hidróxido de níquel en crecimiento (que da lugar a las partículas planas), y un esquema de la formación de las partículas florales en ausencia de aditivo. Chou *et al.*, en sus trabajos sobre la síntesis de níquel, han observado una disminución en la tasa de reducción de los iones Ni^{2+} a Ni^0 por la interacción de la PVP con el hidróxido de níquel formado bajo las condiciones de síntesis, lo cual pone de manifiesto la interacción existente entre el hidróxido y la PVP [89].

A pesar de no haber encontrado ninguna referencia sobre el uso de PVA como modificador de síntesis y su influencia en la morfología de las partículas obtenidas, el hecho de poseer un grupo OH en su estructura posibilita la interacción con los iones metálicos de níquel mediante puentes de hidrógeno dando lugar al mismo tipo de partículas planas. En este caso el impedimento estérico sería generado por las cadenas lineales del alcohol polivinílico que se dispondrían de manera paralela a las partículas en crecimiento.

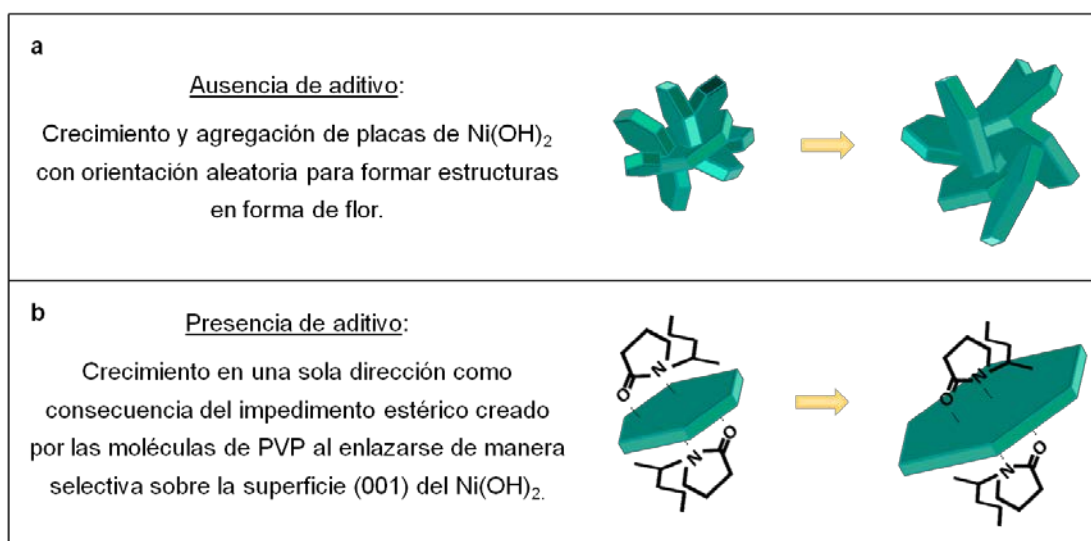


Figura 4.6. Formación de partículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en ausencia (a) y en presencia (b) de PVP (o PVA), donde se esquematiza cómo las moléculas de aditivo interaccionan con la superficie de las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en crecimiento y cómo ello condiciona la formación de flores o pétalos.

De acuerdo a las micrografías de los polvos NHPVP (fig. 4.4) y NHPVA (fig. 4.5) los tamaños de partícula obtenidos mediante el empleo de aditivos de síntesis se encuentra bastante por debajo de los obtenidos en ausencia de los mismos. Mientras la muestra BNHUS-1 presentaba un tamaño de partícula de alrededor de $0.8\ \mu\text{m}$, las láminas obtenidas con PVP o PVA no superan en ningún caso las $0.5\ \mu\text{m}$ de diámetro. Por su parte, los espesores de las láminas (o pétalos) se encuentran por debajo de los $50\ \text{nm}$, al igual que en la muestra BNHUS-1,

observándose un menor espesor en el caso del polvo NHPVA que en el del polvo NHPVP. Sin embargo, al tratarse de superficies irregulares y altas magnificaciones, es difícil establecer una cuantificación de este menor espesor. En cuanto a la superficie específica de las muestras NHPVP y NHPVA, apenas existe variación respecto a la fase beta en ausencia de aditivos de síntesis (muestra BNHUS-1). En aquel caso se obtenía una superficie específica de 30.3 m²/g mientras que ahora los valores son de 30.5 m²/g y 34.0 m²/g para las muestras NHPVP y NHPVA, respectivamente.

Los parámetros cristalográficos calculados a partir de los difractogramas de rayos X se muestran en la tabla 4.2, junto con los de la muestra BNHUS-1 para su comparación. Como se puede observar, la distancia interplanar es muy similar en los tres casos mientras que el tamaño de cristal a lo largo del eje c presenta más diferencias. La muestra NHPVP presenta un tamaño de cristal de 15.5 nm, ligeramente superior al de la muestra BNHUS-1 (13.9 nm). Sin embargo, la muestra NHPVA posee un tamaño de cristal mucho menor que las anteriores (7.6 nm).

Tabla 4.2. Distancia interplanar, tamaño de cristal a lo largo del eje c y superficie específica de las muestras NHPVP, NHPVA y BNHUS-1.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m ² /g)
NHPVP	4.59	15.5	30.5
NHPVA	4.60	7.6	34.0
BNHUS-1	4.57	13.9	30.3

Teniendo en cuenta la diferente naturaleza de los aditivos de síntesis empleados, y que en el caso de utilizar PAA la obtención de Ni(OH)₂ es prácticamente nula, podríamos suponer que los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno (y/o nitrógeno en el caso de la PVP) son cedidos a los orbitales moleculares de los átomos de níquel (que se encuentran en la superficie de las partículas) para formar

un complejo estable, por lo que se establece una repulsión estérica entre las cadenas del polímero y se inhibe el crecimiento a lo largo de la dirección (001) [91]. A pesar de que el PAA posee también átomos de oxígeno capaces de donar electrones para generar dichos complejos, las interacciones entre la carga negativa del poliacrilato generado en el medio básico y los iones de níquel libres en disolución son más fuertes e impiden la precipitación del hidróxido de níquel. Aun así, también se ha considerado que el método de síntesis seguido en este caso, es decir, la adición por goteo de aditivo durante la sonicación de los complejos amoniacaes, puede afectar a la obtención del hidróxido de níquel cuando se utiliza PAA.

Por esta razón, se ha llevado a cabo un nuevo grupo de ensayos en los que la adición del modificador se realiza antes de la adición de la sal precursora de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En este nuevo bloque se han vuelto a utilizar PAA y PVP y se ha ampliado el estudio a un aditivo de naturaleza anfótera (glicina, GLY) y a un ácido de cadena corta (con tres grupos ácido y un alcohol en su estructura (ácido cítrico , CIT)). Las estructuras de estos dos nuevos aditivos se muestran en la figura 4.7.

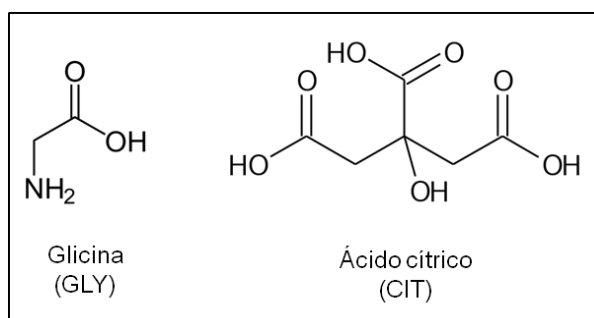


Figura 4.7. Estructuras de la glicina (GLY) y el ácido cítrico (CIT) utilizado como aditivos.

Las síntesis se han llevado a cabo utilizando distintas relaciones molares ($R = \text{mol Ni}^{2+}/\text{mol de aditivo}$). La tabla 4.3 muestra las condiciones experimentales para todas las síntesis de este nuevo bloque.

Tabla 4.3. Condiciones experimentales de las muestras obtenidas con diferentes modificadores (PAA, PVP, GLY y CIT).

Muestra	Aditivo	R (mol Ni ²⁺ /mol aditivo)	Vol. (mL)	[NH ₃] (mol/L)	[Ni ²⁺] (mol/L)	Tiempo (min)	pH _{final}	Fase obtenida	Rendimiento (%)
NHPAA-1	PAA	1	200	0.5	0.1	60	9.3	-	-
NHPAA-40	PAA	40	200	0.5	0.1	60	9.5	$\alpha + \beta$	49
NHPAA-100	PAA	100	200	0.5	0.1	60	9.3	$\alpha + \beta$	52
NHPVP-1	PVP	1	200	0.5	0.1	30	9.1	β	74
NHPVP-40	PVP	40	80	0.5	0.1	30	9.1	β	47
NHPVP-100	PVP	100	200	0.5	0.1	30	8.5	β	67
NHGLY-1	GLY	1	80	0.5	0.1	45	-	-	-
NHGLY-40	GLY	40	80	0.5	0.1	45	9.6	β	44
NHCIT-1	CIT	1	80	0.5	0.1	30	9.3	-	-
NHCIT-40	CIT	40	80	0.5	0.1	60	9.3	-	-
NHCIT-120	CIT	120	80	0.5	0.1	30	8.6	α	70

Los polvos obtenidos se han etiquetado según el sistema NHXYZ-R, donde XYZ son las siglas del aditivo empleado y R representa la relación molar. En la última columna de la tabla se especifica la fase del hidróxido de níquel obtenida. En aquellos casos en los que no se ha obtenido ningún dato se muestra un guión.

Muestras NHPAA-R: En el caso de las muestras sintetizadas en presencia de ácido poliacrílico, se han utilizado tres relaciones molares diferentes ($R = 1, 40$ y 100). La adición del PAA se ha realizado a partir de una disolución del polímero en un medio básico ($\text{mol NH}_3/\text{mol H}_2\text{O} = 1.5$) para asegurar su disociación y evitar en la medida de lo posible la acidulación del medio de reacción.

Cuando se utiliza una relación equimolar entre los iones Ni²⁺ y las moléculas de PAA ($R = 1$) no se obtiene ningún tipo de precipitado. Al igual que ocurría con la muestra NHPAA (en la que a medida que los complejos amoniacales se disociaban, los aniones de poliacrilato secuestraban a los iones Ni²⁺ impidiendo su precipitación), la adición del ácido poliacrílico en forma de poliacrilato genera una

competencia entre éstos y las moléculas de amoníaco por enlazarse a los iones de níquel. A primera vista parece que predominan los complejos amoniacaes, ya que la disolución inicial presenta un aspecto similar a la de dichos complejos en ausencia de PAA. Sin embargo, teniendo en cuenta la relación molar $R = 1$, las probabilidades de que los iones Ni^{2+} se enlacen al poliacrilato una vez se rompan los complejos amoniacaes son bastantes altas y todo parece indicar que la formación de dichas especies Ni-PAA es más favorable que la precipitación del propio $Ni(OH)_2$.

Sin embargo, cuando la relación molar aumenta hasta 40 y 100, se obtiene la fase beta del hidróxido de níquel con una pequeña proporción de fase alfa (como se puede comprobar en los difractogramas de rayos X de la figura 4.8), aumentando el rendimiento a medida que disminuye la adición en PAA.

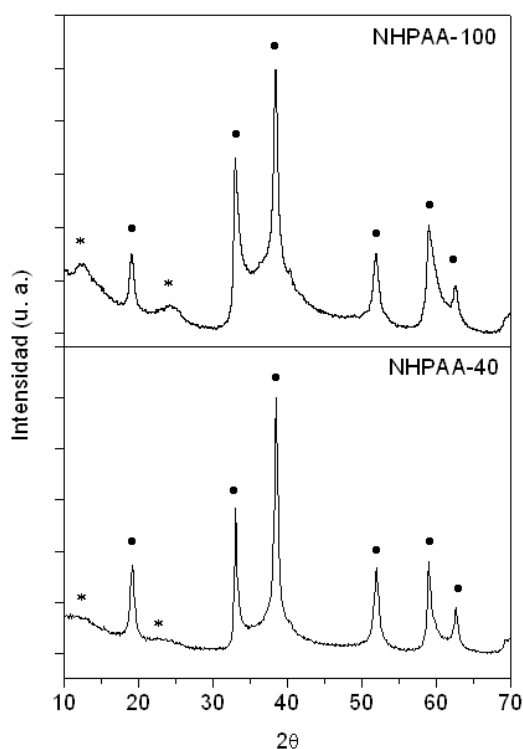


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X de las muestras NHPAA-40 (arriba) y NHPAA-100 (abajo). Los picos marcados con • corresponden a la fase beta mientras que los marcados con * corresponden a la fase alfa.

Las distancias interplanares en estos polvos, que se muestran en la tabla 4.4 junto con los tamaños de cristal a lo largo del eje c y las superficies específicas, son ligeramente superiores a los de la muestra en ausencia de aditivo (BNHUS-1), mientras que los tamaños de cristal son muy similares entre sí. En cuanto a la superficie específica, los valores que presentan las muestras NHPAA-40 y NHPAA-100 son superiores al de la muestra BNHUS-1. Teniendo en cuenta la similitud en el tamaño de cristal, cabe esperar un menor tamaño de partícula final, es decir, de agregado, para las muestras NHPAA-40 y NHPAA-100, ya que la superficie específica que presentan es mayor. Dicha disminución en el tamaño de agregado se puede corroborar en la figura 4.9, donde se muestran las imágenes FESEM de dichos polvos. Además de la disminución de tamaño, también se observa un cambio morfológico ya que las partículas florales han pasado a ser partículas planas con un alto grado de aglomeración. La figura 4.10 muestra una imagen de HRTEM de la muestra NHPAA-40 donde se puede apreciar dicha morfología laminar así como el pequeño tamaño de las partículas, con diámetros inferiores a 100 nm.

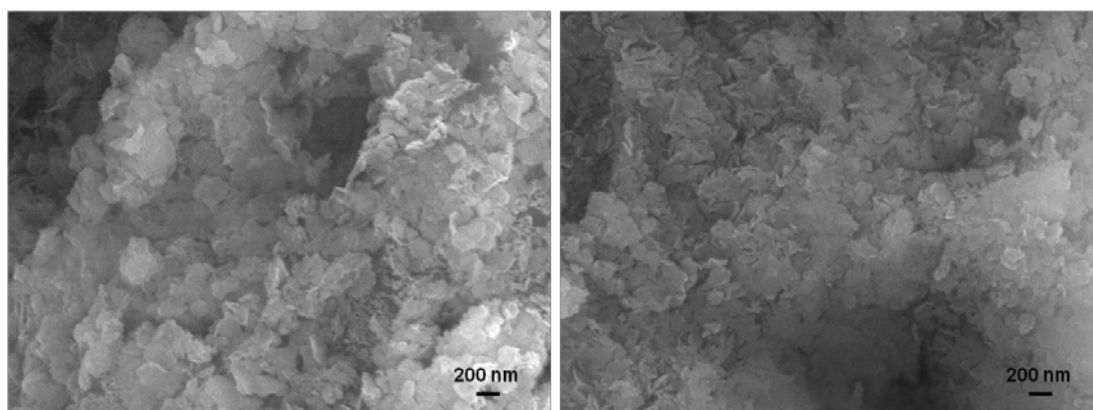


Figura 4.9. FESEM de las muestras a) NHPAA-40 y b) NHPAA-100.

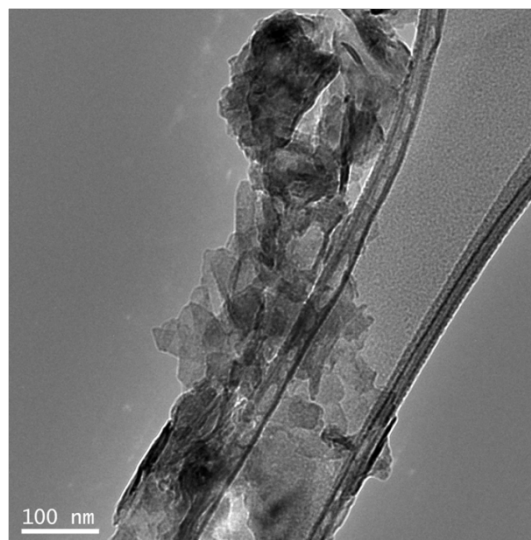


Figura 4.10. Imagen HRTEM de la muestra NHPAA-40 donde se aprecia la morfología laminar de las partículas y el diámetro, inferior a 100 nm, de las mismas.

Tabla 4.4. Valores de distancia interplanar, tamaño de cristal y superficie específica de las muestras NHPAA-40 y NHPAA-100. Los datos de la muestra BNHUS-1 se muestran a modo de comparación.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m ² /g)
NHPAA-40	4.63	13.9	43.0
NHPAA-100	4.65	12.4	56.0
BNHUS-1	4.57	13.9	30.3

Muestras NHPVP-R: En este segundo caso, la adición de la PVP se ha realizado directamente sobre la disolución de NH_3 0.5 mol/L bajo fuerte agitación magnética para agilizar el proceso de disolución. Las relaciones molares $\text{Ni}^{2+}/\text{PVP}$ son las mismas que en el caso anterior, es decir $R = 1, 40$ y 100 .

Como se puede observar en la figura 4.11, para cualquiera de las tres relaciones molares se obtiene la fase beta del hidróxido de níquel con una alta cristalinidad, ya que los difractogramas presentan picos muy definidos y de gran intensidad.

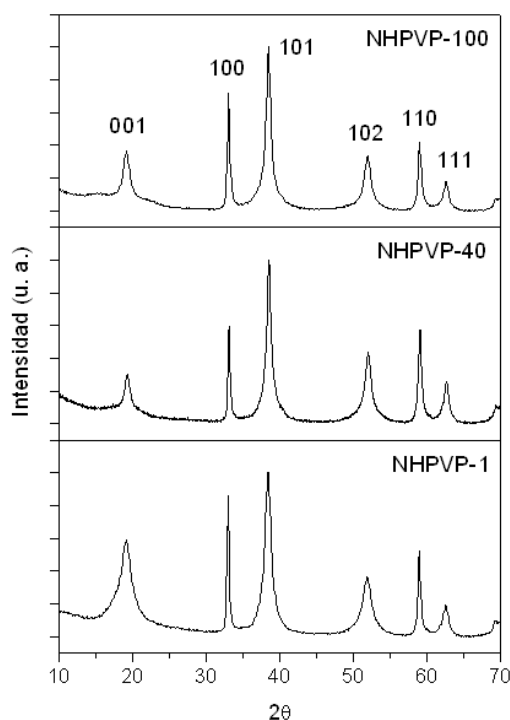


Figura 4.11. DRX de las muestras NHPVP-1, NHPVP-40 y NHPVP-100.

En los difractogramas de la figura 4.11 destaca el ensanchamiento de los picos relacionados con el eje cristalográfico *c* (picos 001, 101, 102 y 111) en comparación con los que no presentan contribución de este eje (picos 100 y 110). Este efecto es más pronunciado en la muestra NHPVP-1 y está relacionado con el tamaño del cristal a lo largo del eje *c*. Los valores de dicho parámetro, calculados a partir de estos difractogramas, se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores de distancia interplanar, tamaño de cristal y superficie específica de las muestras NHPVP-1, NHPVP-40 y NHPVP-100. Los datos de la muestra BNHUS-1 se muestran a modo de comparación.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	L_{hkl} (nm)	SSA (m ² /g)
NHPVP-1	4.65	5.1	0.3
NHPVP-40	4.60	10.2	55.9
NHPVP-100	4.63	8.8	52.0
BNHUS-1	4.57	13.9	30.3

Como se puede observar, el valor de L_{hkl} , calculado a partir del pico (001) del difractograma, es menor en estas muestras que en la sintetizada en ausencia de modificador (muestra BNHUS-1), especialmente para la muestra NHPVP-1, lo cual pone de manifiesto la adsorción preferencial de la PVP sobre el plano (001) del hidróxido de níquel. La unión entre el polímero y la superficie de este plano reduce el crecimiento del cristal de tal manera que el mecanismo de Ostwald ripening se ve frenado a lo largo de esa dirección haciendo que los cristales sean de menor tamaño.

En cuanto a la superficie específica, hay que señalar el valor anómalo de la muestra NHPVP-1. Teniendo en cuenta el tamaño de cristal y la capacidad dispersiva de la PVP [91-93], cabría esperar un mayor valor de superficie específica para esta muestra. Sin embargo, en las micrografías de FESEM de ese polvo (fig. 4.12), se puede apreciar una alta agregación de partículas como consecuencia de la elevada concentración de aditivo. Además, en la micrografía de la fig. 4.12b, se puede distinguir una pequeña capa que recubre las partículas más pequeñas y que puede ser debida a la PVP, ya que este aditivo es utilizado con frecuencia como aglutinante en el procesamiento de materiales cerámicos [96, 97].

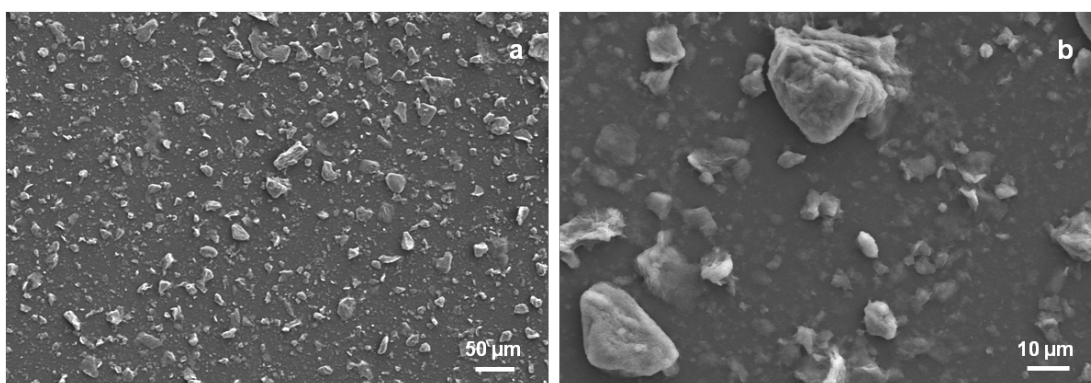


Figura 4.12. Micrografías FESEM de la muestra NHPVP-1 en las que se puede apreciar una alta aglomeración.

Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permiten corroborar la obtención de partículas planas 2D (fig. 4.13a) con espesores de alrededor de 20 nm (fig. 4.13b). La distancia interplanar que se observa es de 4.90 Å, ligeramente superior a las calculadas a partir de los difractogramas de rayos X debido a los efectos de relajación que sufren las partículas al no estar sometidas a las interacciones de partículas adyacentes. La imagen insertada en la figura 4.13b es el análisis IFFT de dicha imagen.

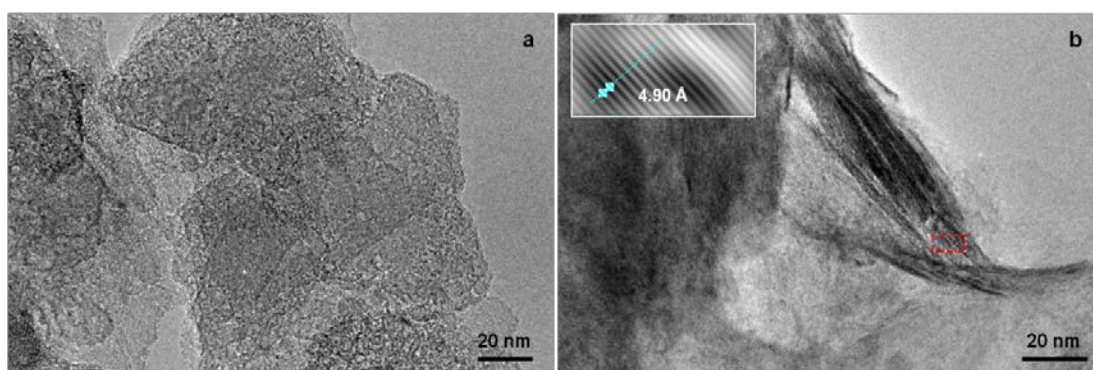


Figura 4.13. Imágenes HRTEM del polvo NHPVP-1 donde se puede apreciar la morfología 2D de las partículas y las distancias interplanares a lo largo del eje c (medidas en la zona donde aparece un recuadro rojo en la figura 4.12b).

En cuanto a la muestra NHPVP-40, las micrografías FESEM de la figura 4.14 muestran de una morfología en forma de placas y, de nuevo, se observa un alto grado de aglomeración (fig. 4.14a). El tamaño de las láminas es de alrededor de 200 nm de diámetro y los espesores son claramente inferiores a 50 nm aunque a partir de estas imágenes no se puede determinar dicho espesor con precisión.

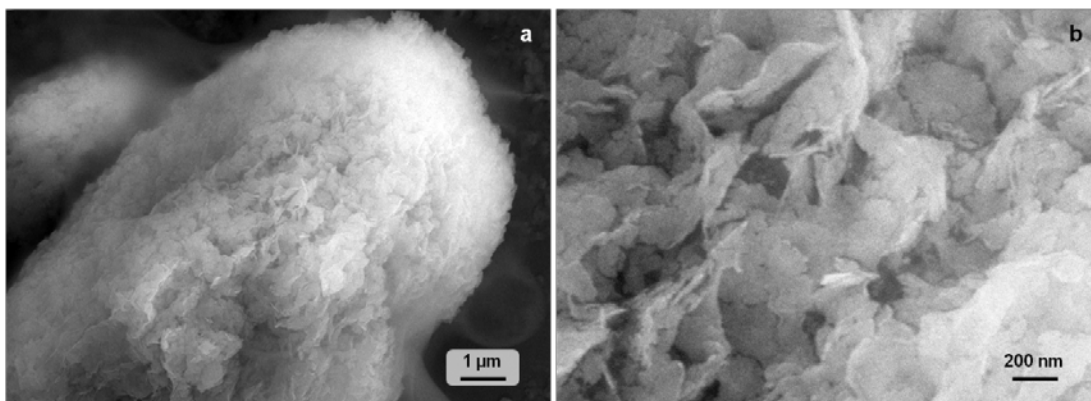


Figura 4.14. Imágenes FESEM del polvo NHPVP-40.

Las micrografías HRTEM de este polvo corroboran de nuevo la morfología 2D en forma de placas de la fase beta sintetizada en presencia de PVP (fig. 4.15a). En este caso, la figura 4.15b muestra el espesor de dichas estructuras 2D (alrededor de 15 nm), y la distancia interplanar a lo largo del eje c (4.64 \AA). La imagen insertada en la figura 4.13b es el análisis IFFT de dicha imagen.

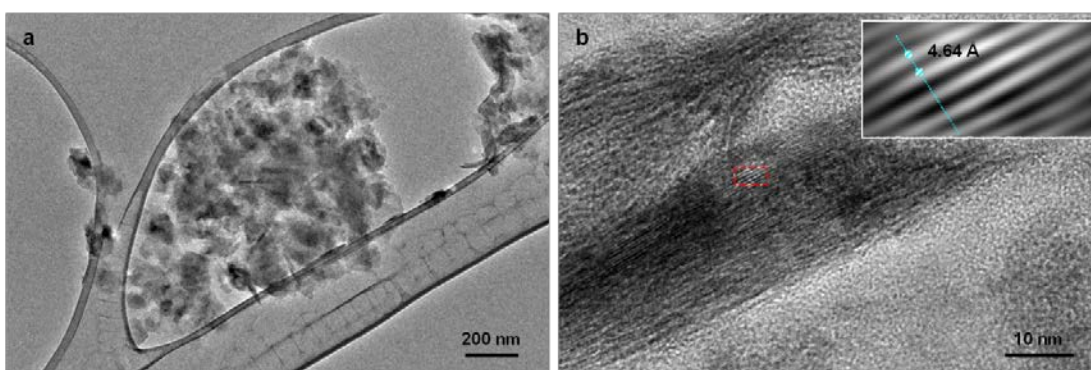


Figura 4.15. Imágenes HRTEM de la muestra NHPVP-40.

Por último, para la muestra NHPVP-100 se obtienen también agregados 2D con diámetros entorno a los 200 nm (fig. 4.16a) que están compuestos por partículas esféricas de menor tamaño que confieren una cierta rugosidad a la superficie de los agregados, como se puede observar en la micrografía de la figura 4.16b. En esta misma micrografía se puede apreciar que el espesor vuelve a ser inferior a 50 nm aunque también es difícil de determinar el valor exacto.

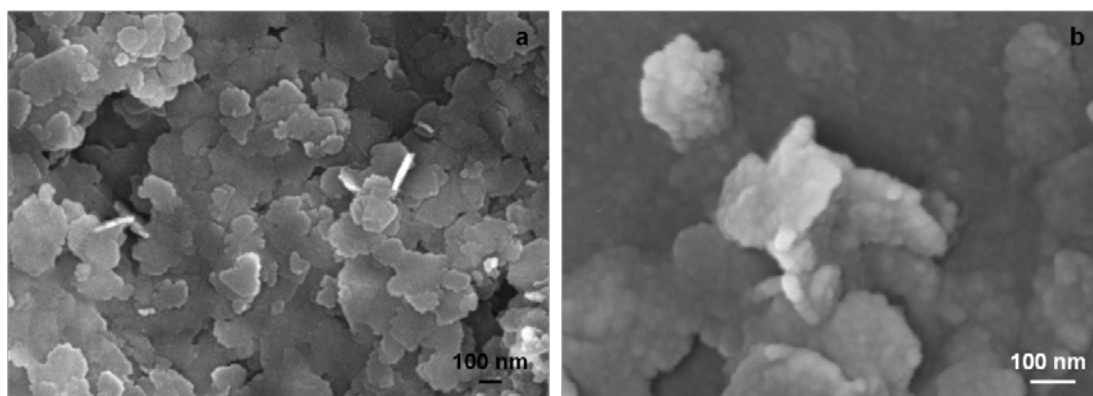


Figura 4.16. Micrografías FESEM de la muestra NHPVP-100.

Los análisis por HRTEM muestran las partículas 2D (fig. 4.17a) y las distancias interplanares a lo largo del eje c (4.72 \AA) medidas en el perfil de las partículas (fig. 4.17b). De nuevo, el valor observado por HRTEM es ligeramente superior al calculado a partir de los difractogramas por los ya mencionados efectos de relajación.

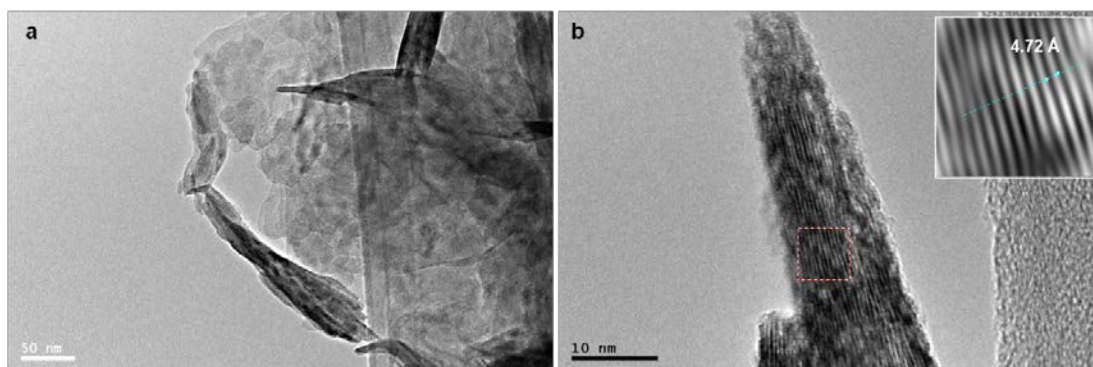


Figura 4.17. Imágenes HRTEM de la muestra NHPVP-100.

El efecto aglomerante que aporta la PVP se puede apreciar también en el espesor de las partículas obtenidas, de tal manera que a medida que disminuye la cantidad de PVP empleada durante la síntesis, disminuye el espesor de las partículas planas, como se puede observar en la figura 4.18 que muestra sendas micrografías de las muestras NHPVP-1, NHPVP-40 y NHPVP-100.

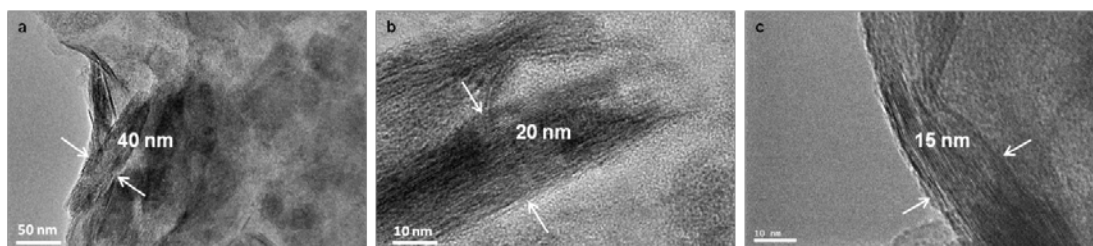


Figura 4.18. Imágenes HRTEM de las muestras a) NHPVP-1, b) NHPVP-40 y c) NHPVP-100 donde se observa la disminución del espesor de las partículas al disminuir la cantidad de PVP empleada.

Muestras NHGLY-R: Con el tercer aditivo empleado, GLY, la adición se ha realizado de nuevo directamente sobre la disolución de NH_3 0.5 mol/L, y las relaciones molares $\text{Ni}^{2+}/\text{GLY}$ utilizadas han sido $R = 1$ y 40.

En el caso de emplear cantidades equimolares ($R = 1$) no se obtiene ningún tipo de producto incluso después de 45 min de sonicación. De hecho, el aspecto inicial de esta disolución es diferente al del resto de ensayos realizados con los aditivos cuando se ha empleado una concentración de amoníaco 0.5 mol/L. Para todos esos casos, una vez añadido el aditivo y el nitrato de níquel, la disolución se torna de color azul pero aparece turbidez de forma inmediata (en las muestras en las que se ha utilizado una disolución de NH_3 de 2 mol/L no aparece turbidez al añadir el nitrato de níquel). Al igual que ocurría con la muestra NHPAA-1, la presencia del grupo ácido de la GLY parece interaccionar con los iones metálicos en disolución impidiendo su precipitación.

Sin embargo, cuando la relación molar $\text{Ni}^{2+}/\text{GLY}$ equivale a 40, sí que se obtiene una cierta cantidad de polvo de color verde cuyo difractograma de rayos X, que se muestra en la figura 4.19, presenta picos muy anchos correspondientes a la fase beta del hidróxido de níquel.

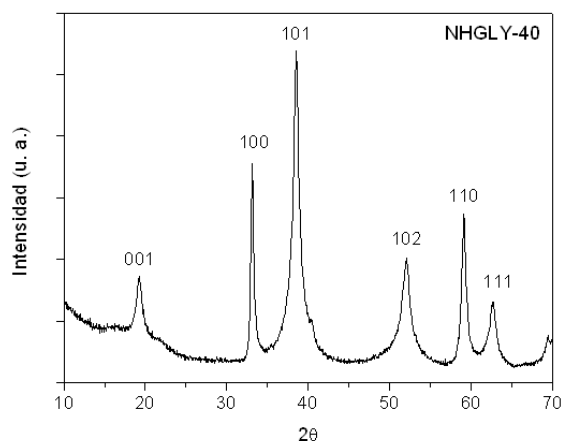


Figura 4.19. DRX de la muestra NHGLY-40 correspondiente al polimorfo β -Ni(OH)₂.

Los valores de distancia interplanar y tamaño de cristal a lo largo del eje c, calculados a partir de este difractograma, son 4.61 Å y 9.60 nm, respectivamente. Las imágenes de HRTEM de la figura 4.20 corroboran dicha distancia interplanar. Por su parte, el valor de superficie específica de los polvos sintetizados es de 53 m²/g.

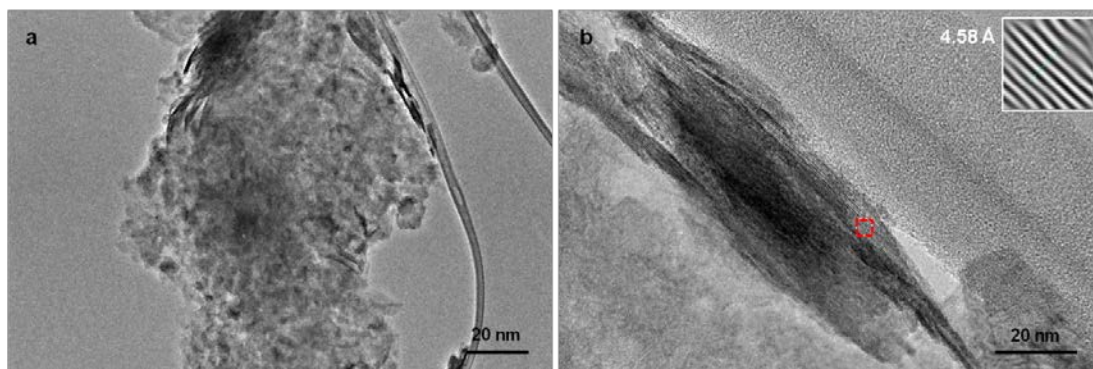


Figura 4.20. Imágenes HRTEM de la muestra NHGLY-40.

La figura 4.21 muestra las imágenes FESEM del polvo NHGLY donde se puede observar que una morfología en forma de placas.

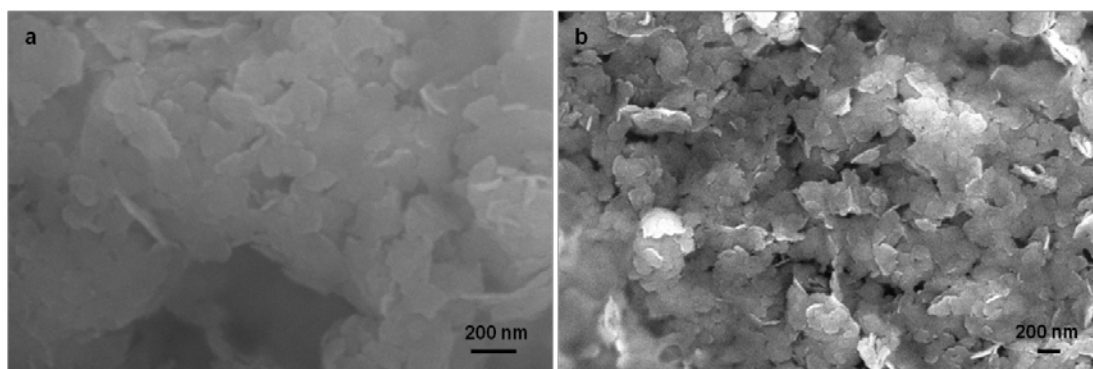


Figura 4.21. Micrografías FESEM del polvo NHGLY-40.

La obtención de partículas planas al emplear glicina como aditivo de síntesis vuelve a estar relacionada con la presencia de los átomos de oxígeno y nitrógeno que parecen enlazarse al níquel e impedir el crecimiento en ciertas direcciones. El empleo de este aditivo en la síntesis de hidróxido de níquel ha sido también descrito por Wang *et al.* [32]. En sus trabajos, obtienen el hidróxido de níquel por síntesis hidrotermal y consiguen partículas esféricas huecas que se forman en tres etapas diferentes. En una primera etapa se genera el ensamblaje de lo que parecen finas láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para formar esferas que van densificando durante la segunda etapa y que alcanzan diámetros de unas pocas micras. En la tercera etapa, se genera un hueco en el interior de las esferas por un mecanismo de “evacuación” similar al crecimiento de Ostwald ripening pero hacia el exterior de las estructuras. Wang *et al.* observan además que en ausencia de glicina solo se obtienen partículas discretas. Las grandes diferencias morfológicas entre la muestra NHGLY-40 y las reportadas por Wang *et al.* se deben a la disrupción mecánica y a la capacidad de dispersión generadas por el ultrasonido que no permiten que se produzca el ensamblaje de las estructuras bidimensionales para generar las esferas 3D.

Muestras NHCIT-R: Como último aditivo de síntesis se ha empleado el ácido cítrico (CIT). La adición se ha realizado del mismo modo que en los casos anteriores (directamente sobre la disolución de NH_3 0.5 mol/L) y las relaciones molares empleadas en este caso han sido $R = 1, 40$ y 120 .

Al igual que en las muestras NHPAA-1 y NHGLY-1, al utilizar una relación equimolar $\text{Ni}^{2+}/\text{CIT}$ no se ha obtenido producto alguno durante la síntesis. Queda patente que la presencia de una alta concentración de grupo ácidos en los aditivos empleados impide la precipitación del hidróxido, posiblemente por la interacción de estos grupos con los cationes metálicos en disolución (como ya observaran Chou *et al.* [89]).

Para las muestra con $R = 40$ y 120 (polvos NHCIT-40 y NHCIT-120, respectivamente) sí que se observa la precipitación de un polvo de color verde claro. Los difractogramas de rayos X de dichas muestras se encuentran en la figura 4.22, junto con el de la muestra ANHUS-1 (que sirve en este caso como comparación).

Como se puede observar, el DRX de la muestra NHGLY-40 parece presentar los picos correspondientes a los planos (110) y (300) del polimorfo alfa del hidróxido de níquel, y en el caso de la muestra NHCIT-120, también el correspondiente al plano (002). En ambos casos se observa además la presencia de un pico más estrecho (marcado con ♦) que parece corresponder al titanio de la sonda de ultrasonido, y una ligera subida al principio del difractograma que podría ser debida a la presencia del pico (001) del hidróxido o a un efecto derivado del difractómetro. En el caso del polvo NHCIT-120, el pico (002) aparece desplazado hacia la izquierda respecto al difractograma de la muestra ANHUS-1. Como ya se comentó en la discusión de los resultados de la obtención del polimorfo alfa (capítulo 3.1), una desviación en el ángulo de refracción de un pico (00l) está relacionado con una variación en la

distancia interplanar. Desafortunadamente, la baja cristalinidad del polvo NHCIT-120 y la irregularidad del DRX, no permite determinar mediante el análisis de los picos la distancia interplanar en este compuesto.

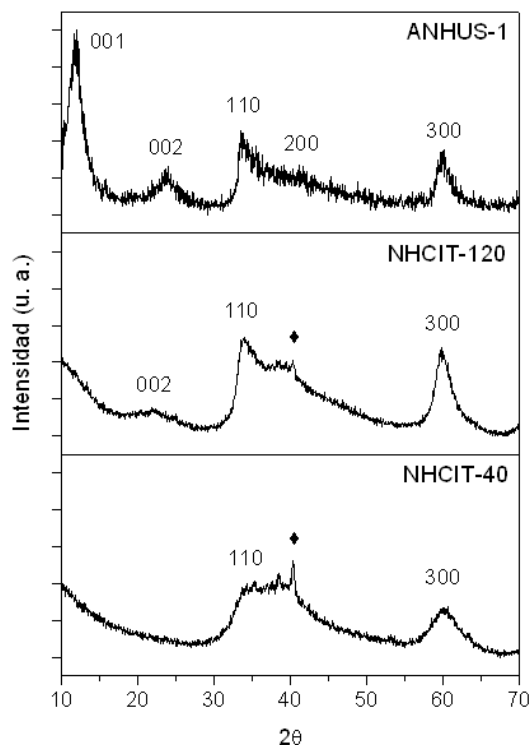


Figura 4.22. DRX de la muestras NHCIT-40 y NHCIT-120. El DRX de la muestra ANHUS-1 se muestra a modo de comparación con los anteriores.

La obtención de la fase metaestable alfa a partir de la síntesis de beta, en la que se emplean tiempos mucho mayores y donde la estructura tiene gran capacidad para reorganizarse y pasar al polimorfo estable beta, es consecuencia de la intercalación de las moléculas de citrato en el espacio interlaminar de las capas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Dependiendo del pH de trabajo, el ácido cítrico puede perder hasta 4 protones de su estructura para quedar como CIT^{4-} . En ausencia de cationes metálicos a los que poder coordinarse, la especie predominante, por encima de pH 5.8, es aquella que conserva el protón correspondiente al grupo alcohol pero que ha perdido los tres protones correspondientes a los tres grupos ácidos de la molécula (HCIT^{3-}). En

presencia de iones Ni^{2+} , a pH superiores a 9 se observan complejos de coordinación cuyo ligando principal es la especie CIT^{4-} , es decir, la especie completamente desprotonada. Bajo estas condiciones de pH Wang et al. han observado que las moléculas de citrato se unen al catión metálico a través de dos de los grupos ácidos desprotonados y del grupo alcohol central (también desprotonado). El níquel es además complejoado por tres moléculas de agua quedando finalmente en un entorno octaédrico [98].

El empleo de citrato, para modificar la estructura de determinados hidróxidos dobles, se basa en la formación de dicho complejo que queda retenido en el interior de estos hidróxidos dobles variando la distancia interplanar y dotando al compuesto de un mejor comportamiento frente al intercambio iónico. La fuerte interacción del citrato con los iones de níquel, observada por Wang *et al.*, corrobora el hecho de que un exceso de grupos ácidos impide la precipitación del hidróxido de níquel, como ocurre en las muestras NHPAA-1 y NHGLY-1. En el caso de la muestra NHCIT-120, la relación molar entre el níquel y el citrato permite obtener $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pero la presencia del complejo formado entre el citrato, el agua y el ion Ni^{2+} , con tendencia a quedar retenido entre las capas de los hidróxidos, favorece la alteración del apilamiento de las capas y por tanto la obtención de la fase alfa en lugar de la fase beta.

En lo relativo a la morfología de este polvo, la figura 4.23 muestra cuatro micrografías de FESEM donde se puede apreciar que este producto se presenta en forma de grandes aglomerados de alrededor de 15-20 μm de diámetro (fig. 4.23a). La observación a mayores aumentos de estos aglomerados (figs. 4.23 b, c y d) revela que la muestra NHCIT-120 no posee una morfología plana 2D (como el resto de muestras sintetizadas en presencia de modificadores) ni una morfología floral 3D (como la fase alfa sintetizada en ausencia de aditivos) sino que está compuesta por partículas de entre 100 y 200 nm de diámetro con una geometría irregular. Dichas

partículas se encuentran formando grandes aglomerados pero de acuerdo a las micrografías, no parece existir agregación entre ellas.

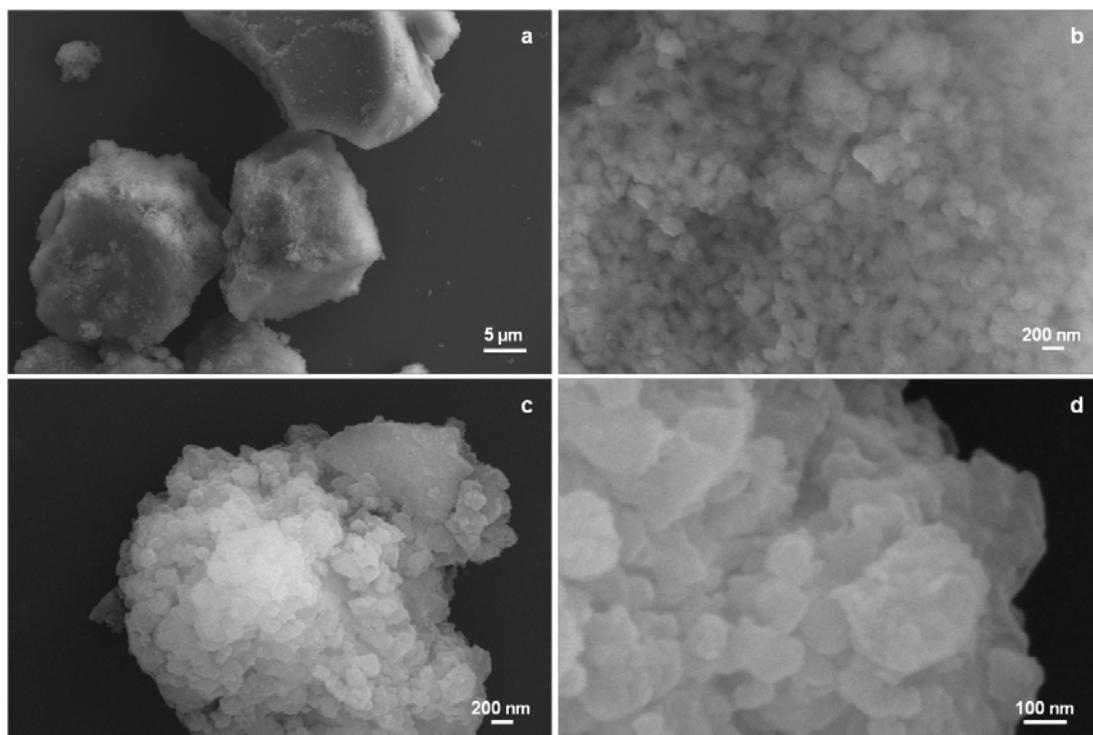


Figura 4.23. Micrografías FESEM de la muestra NHCIT-120 en las que se pueden apreciar grandes aglomerados formados por partículas de entre 100 y 200 nm con geometría irregular.

La baja cristalinidad observada por DRX queda verificada en las imágenes de HRTEM de la figura 4.24. En estas micrografías solamente se puede observar la presencia de unos pocos apilamientos de los planos cristalinos (incluso a altas magnificaciones, fig.4.24b) y se pone también de manifiesto la morfología en forma de partículas discretas con geometría irregular y el alto grado de aglomeración de las mismas (fig. 4.24a).

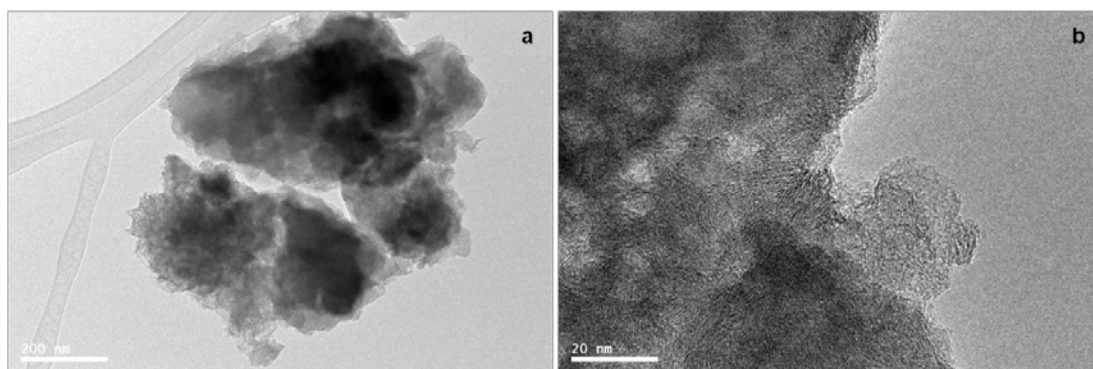


Figura 4.24. Imágenes HRTEM de la muestra NHCIT-120.

El hecho de conseguir aislar la fase alfa a través del método de síntesis de la fase beta empleando ácido cítrico como aditivo, abre grandes posibilidades a la hora de estabilizar la fase metaestable sin necesidad de dopar con otros iones metálicos [44]. Con el objetivo de comprobar si el comportamiento de la muestra NHCIT-120 corresponde al de la fase alfa, se ha recogido el espectro de UV-vis en polvo en las mismas condiciones que para la muestra ANHUS-1 (capítulo 3). La figura 4.25a muestra el resultado del análisis y la figura 25b muestra la curva $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ a partir de la cual se ha calculado gráficamente el band gap correspondiente a la muestra NHCIT-120. Como se puede observar en la figura 4.25a, el espectro obtenido para la muestra NHCIT-120, muestra los mismo picos que la correspondiente a la muestra ANHUS-1 (fig. 3.21a). El bandgap calculado para la fase alfa obtenida en presencia de ácido cítrico presenta dos contribuciones, 4.0 y 4.4 eV. El primer valor coincide con el calculado para la muestra ANHUS-1, y el segundo es ligeramente superior.

La aparición de dos valores de band gap en un mismo compuesto suele deberse a la presencia de diferentes estructuras cristalográficas que coexisten en el material. Sin embargo, en base al DRX (fig. 4.22) y a las imágenes de HRTEM (fig. 4.24), la muestra NHCIT-120 presenta una muy baja cristalinidad. En este caso, la aparición del doble band gap puede ser debida a la concentración de defectos inherentes a la

fase alfa. En ausencia de aditivo (muestra ANHUS-1), a pesar de existir un confinamiento cristalino que deriva en una estructura cristalográfica con un orden aleatorio, la homogeneidad del material masivo se traduce en la aparición de un solo band gap. Sin embargo, parece ser que cuando se emplea ácido cítrico como aditivo de síntesis, el comportamiento del material se ve modificado y aparecen dos valores de band gap.

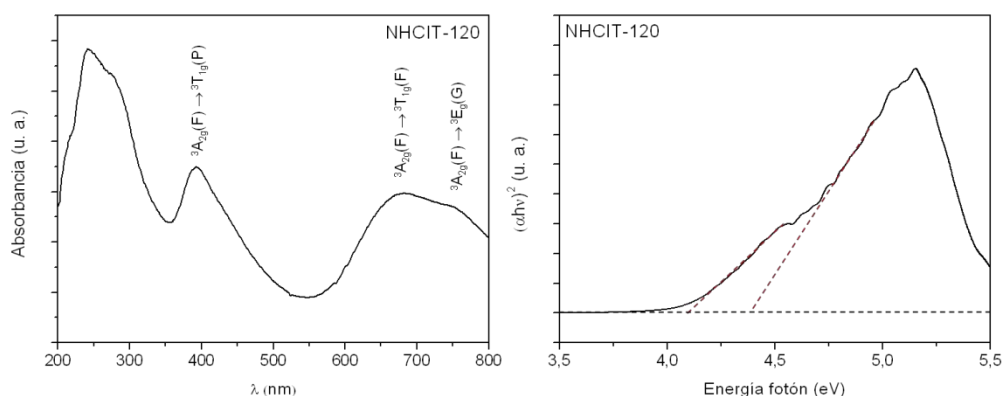


Figura 4.25. Espectro de UV-vis de la muestra NHCIT-120 (a) y su correspondiente curva $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ (ANHUS-1 (b)).

Breve comparativa de la reactividad/afinidad de los distintos aditivos con el níquel









A lo largo de este capítulo se ha determinado la influencia de diferentes aditivos en la síntesis de hidróxido de níquel, haciendo especial hincapié en el efecto sobre la morfología de las partículas obtenidas.

Dentro de los aditivos que se han utilizado, se pueden enumerar diferentes grupos funcionales. De este modo, la polivinilpirrolidona (PVP) presenta una amina cíclica y un grupo cetona. El alcohol polivinílico (PVA) presenta un grupo alcohol. En el caso del ácido poliacrílico (PAA) y del ácido cítrico (CIT), los grupos funcionales que presentan son grupos ácidos, como su propio nombre indica, aunque el ácido cítrico

posee también un grupo alcohol. Por último, en el caso de la glicina (GLY), se tiene una amina primaria y un grupo ácido.

En base a esos grupos funcionales, se podrían considerar dos mecanismos de interacción aditivo-níquel diferentes: i) por un lado, existe una interacción a través de los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno (aminas) y de oxígeno (alcoholes, ácidos y cetona) [91], y ii) por otro lado, teniendo en cuenta las condiciones de basicidad en las que se trabaja, los grupos ácidos, así como el alcohol, se pueden encontrar desprotonados, lo que hace que se establezca una interacción electrostática entre dichos grupos y el catión Ni^{2+} [95]. La tabla 4.6 recoge los grupos funcionales que presenta cada aditivo así como el tipo de interacción que pueden generar con el metal y la morfología a la que dan lugar dichas interacciones.

Tabla 4.6. Resumen de los aditivos empleados en la síntesis de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Aditivo	Grupo funcional		Morfología	Tipo de interacción
PVP			Placas	Pares de electrones
PVA		-	Placas	Pares de electrones y/o interacción electrostática.
PAA		-	Placas	Pares de electrones y/o interacción electrostática.
CIT			Partículas irregulares	Pares de electrones y/o interacción electrostática.
GLY			Placas	Pares de electrones y/o interacción electrostática.

De acuerdo a los datos recogidos en la tabla 4.3, el empleo de aditivos que poseen grupos ácidos (PAA, GLY y CIT) inhibe la precipitación del hidróxido de níquel cuando se utiliza una relación equimolar ($R = 1$) entre el metal y el aditivo. En estos

casos, las fuertes interacciones electroestáticas que se producen entre los grupos ácidos que se encuentran ionizados y el Ni^{2+} que se encuentra en disolución, impiden la precipitación del catión y no se obtiene ningún producto de síntesis. Sin embargo, a medida que disminuye la proporción de aditivo respecto al catión metálico, sí que es posible obtener hidróxido de níquel, ya que disminuye el número de moléculas de aditivo y hay más probabilidades de que el catión metálico interaccione con los grupos OH^- y precipite como hidróxido de níquel. En estos casos, la relación molar necesaria para que se produzca la precipitación varía en función del aditivo, y cuanto mayor es el número de grupos funcionales ácidos, mayor es la proporción Ni^{2+} :aditivo necesaria (tabla 4.3).

Además, las fases que se obtienen también dependen del número de grupos ácidos así como del tamaño de la molécula orgánica y de la presencia de otros grupos funcionales diferentes. De este modo, el empleo de PAA da como resultado la obtención de mezclas de las fases alfa y beta, el uso de CIT da como resultado la fase alfa y el uso de GLY da como resultado la fase beta. En base a los estudios de Wang *et al.*, [32], la fuerte interacción de los grupos ácidos del ácido cítrico con el metal, genera un complejo de coordinación en el que además intervienen tres moléculas de agua. El pequeño tamaño de la molécula de CIT le permite intercalarse entre las láminas en crecimiento del hidróxido de níquel estabilizando la fase alfa, mientras que para el PAA, la formación de largas cadenas poliméricas dificulta su intercalación por lo que, a medida que avanza el proceso de síntesis, la estructura se reorganiza y se acaban obteniendo mezclas de fases.

En relación a la GLY, el hecho de que se obtenga la fase beta del hidróxido de níquel en lugar de la fase alfa o de mezclas alfa y beta, se debe a la presencia del grupo amino que posee este aditivo. A pesar de que la serie espectroquímica predice una mayor fortaleza de enlace para el grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) que para las aminas ($-\text{NH}_2$), la interacción preferente entre los pares de electrones del nitrógeno

sobre la superficie del plano (001) del hidróxido de níquel parece ser más favorable que la interacción del grupo carbonilo con el metal, por lo que en este caso, la unión entre el aditivo y el níquel se establece a través del átomo de nitrógeno que da lugar a la estabilización de la fase beta.

Esta explicación se puede hacer extensible al caso de la PVP, en el que aun existiendo tanto un grupo amino como un grupo carbonilo, se obtienen la fase beta para cualquier relación molar. Por último, en el caso del alcohol polivinílico, no es posible determinar la influencia de la interacción electrostática ya que no se han llevado a cabo ensayos con una relación molar $R = 1$, sin embargo, la presencia de un solo grupo funcional indica que la interacción se produce a través de los pares de electrones libres del oxígeno con el níquel, al igual que ocurre con el átomo de nitrógeno de los grupos amina.

Capítulo 5. Síntesis de Ni metálico asistida por ultrasonido

Hasta ahora se ha expuesto la síntesis de los dos polimorfos del hidróxido de níquel con ultrasonido y se ha evaluado la influencia de diferentes parámetros en el crecimiento del cristal y en la morfología de los polvos obtenidos. En este capítulo se recoge la síntesis y la caracterización de níquel metálico mediante un proceso de reducción en presencia de ultrasonido.

Uno de los métodos más comunes para la obtención de níquel metálico es la reducción del catión Ni^{2+} con hidrazina (N_2H_4) o borohidruro sódico (NaBH_4). En el caso de emplear hidrazina se suele utilizar como medio líquido etanol o etilenglicol y siempre se requiere la presencia de una base, generalmente NaOH , KOH o NH_3 [89, 99-101]. La mayoría de los estudios realizados sobre esta síntesis se centran en la influencia de la relación molar $R = \text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}^{2+}$ en la morfología y el tamaño del níquel obtenido ya éstos parecen tener una fuerte relación con la cantidad de agente reductor presente en el medio. Sin embargo, en la literatura existen bastantes discrepancias entre la relación molar de los reactivos y la morfología de los productos obtenidos. Para las síntesis llevadas a cabo en atmósfera abierta, mientras en algunos casos es necesario emplear un valor de $R \geq 5$, para poder obtener partículas esféricas y bien dispersas [99], en otros casos esto no ocurre hasta que R es superior a 12 [100]. En los casos en los que se utiliza una síntesis hidrotermal, en la que la presión es mucho más elevada, es suficiente con un $R = 2$ [101]. Por su parte, para las síntesis llevadas a cabo por reducción con NaBH_4 en medio acuoso, la relación molar entre el reductor y el níquel (II) ha de ser igual a 20 [102].

En cuanto al tiempo necesario para que se produzca la reducción completa del Ni^{2+} a Ni parece depender no solo de R sino también de la temperatura. De esta manera Wu *et al.* observan que a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, la reacción es completada en un tiempo máximo de una hora mientras que a temperatura ambiente la reacción aun continua pasadas dos semanas [100]. En el caso de la síntesis hidrotermal la temperatura influye en el tamaño de las partículas obtenidas [101].

En nuestro caso se han llevado a cabo ensayos utilizando los dos reductores antes mencionados (N_2H_4 y NaBH_4). Las diferentes condiciones de síntesis se muestran en las tablas 5.1 y 5.2, cuando se ha empleado NaBH_4 y N_2H_4 como reductor, respectivamente. Los ensayos realizados se han etiquetado como NMBH, en los casos en los que se ha utilizado borohidruro sódico (NaBH_4), y NMH, en las que se han usado hidrazina (N_2H_4). La normalización al parámetro Z, que tenía en cuenta el número de complejos hexaamin níquel (II) formados, no se ha realizado en este caso puesto que las síntesis han sido llevadas a cabo en diferentes medios líquidos (agua, amoníaco, etanol y acetona). En los ensayos NMBH, el ultrasonido se ha aplicado a intervalos de 5 minutos con un tiempo de espera entre ellos de 10 minutos ya que la reacción con el borohidruro sódico genera gran cantidad de espuma y aumenta mucho el volumen de la reacción. En todos esos casos se ha trabajado a temperatura ambiente. Para las muestras NMH la sonicación ha sido constante y se ha medido la temperatura final para evaluar su influencia en la síntesis del níquel metálico.

Ensayos NMBH: Como se puede ver en la tabla, las síntesis por reducción con borohidruro sódico se han llevado a cabo utilizando cuatro medios líquidos diferentes (agua, amoníaco, etanol y acetona). En todos los casos se ha utilizado una relación molar $\text{NaBH}_4/\text{Ni}^{2+}$ de 20 y el borohidruro sódico ha sido añadido

durante los primeros 5 minutos del proceso. En los casos en los que se ha utilizado agua o amoníaco (ensayos NMBH-1, NMBH-2 y NMBH-3), el borohidruro sódico ha sido preparado en agua, mientras que para los ensayos realizados en etanol y acetona (NMBH-4, NMBH-5 y NMBH-6) el reductor ha sido preparado en etanol con 4 gotas de NaOH 1N (para facilitar la disolución del NaBH_4). Además, los ensayos NMBH-2 y NMBH-5 han sido preparados utilizando PVP como aditivo de síntesis con una relación molar $\text{Ni}^{2+}/\text{PVP}$ de 1.

Tabla 5.1. Condiciones de síntesis utilizando como agente reductor NaBH_4 .

Muestra	Medio	$[\text{Ni}^{2+}]$ (mol/L)	Vol (ml)	NaBH_4	R (mol NaBH_4 /mol Ni^{2+})	Aditivo	t (US)* (min)	T (°C)
NMBH-1	NH_3 1.0 M	0.1	50	Agua	20	-	15	25
NMBH-2	NH_3 0.2 M	0.01	50	Agua	20	PVP (R=1)	10	25
NMBH-3	Agua	0.01	50	Agua	20	-	10	25
NMBH-4	EtOH	0.01	50	EtOH/NaOH	20	-	10	25
NMBH-5	EtOH	0.01	50	EtOH/NaOH	20	PVP (R=1)	5	25
NMBH-6	Acetona	0.01	50	EtOH/NaOH	20	-	10	25

* El ultrasonido se ha aplicado en intervalos máximos de 5 minutos con un tiempo de espera entre ellos de 10 min

Tabla 5.2. Condiciones de síntesis utilizando como agente reductor N_2H_4 .

Muestra	Medio	$[\text{Ni}^{2+}]$ (mol/L)	R $\text{N}_2\text{H}_4:\text{KOH}:\text{Ni}^{2+}$	T _{final} (°C)	t (US) (min)
NMH-1	EtOH	0.1	2:10:1	75	30
NMH-2*	EtOH	0.1	20:10:1	-	-
NMH-3	EtOH	0.1	50:10:1	70	65

* Durante la síntesis de la muestra NMH-2 se ha aumentado la R($\text{N}_2\text{H}_4:\text{Ni}^{2+}$) de 20 a 50. El producto final es la muestra NMH-3.

En este punto hay que señalar que ninguno de los ensayos llevados a cabo mediante reducción con borohidruro sódico ha dado lugar a la obtención de níquel metálico. Los resultados obtenidos en cada ensayo se detallan a continuación:

Ensayo NMBH-1: Este primer ensayo, llevado a cabo en amoníaco 1 M pasa a través de los complejos amoniacales, como ocurría en la síntesis del polimorfo beta del hidróxido de níquel. En este caso, el proceso consiste en la reducción de los iones Ni^{2+} , complejados con el NH_3 , por la acción del borohidruro sódico. En la práctica, la formación de los complejos amoniacales de níquel es observable y a medida que comienza la adición del reductor, bajo la aplicación de ultrasonido, se observa un cambio inmediato de coloración, pasando del característico color azul de los complejos $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a un gris oscuro, indicativo de la reducción del catión a níquel metálico. Sin embargo, y debido a la naturaleza acuosa de la disolución, la mezcla de reacción se transforma de nuevo en los complejos amoniacales en cuanto se deja de aplicar ultrasonido, si bien se aprecia una mínima cantidad de polvo en suspensión. Tras los 15 minutos de ultrasonido, aplicados en intervalos de 5 minutos, la disolución presenta un aspecto parecido a las de las síntesis de las muestras BNHUS (polvo verde precipitado y sobrenadante de color azul). Los pocos núcleos que al principio de la reacción son reducidos a níquel se reoxidan y redisuelven en el medio pasando de nuevo a formar parte de los complejos amoniacales. Al final del proceso, y debido a la evaporación de cierta cantidad de amoníaco por la acción del ultrasonido, se obtiene una pequeña cantidad de precipitado insuficiente para ser caracterizada.

Ensayo NMBH-2: con el objetivo de evitar la reoxidación y redisolución de los primeros núcleos de níquel metálico obtenidos, se ha llevado a cabo el ensayo anterior pero añadiendo PVP (en una relación molar $R = 1$ respecto al níquel) como agente protector. De nuevo se observa la reducción inmediata al añadir el borohidruro sódico pero se vuelve a observar también la conversión al hidróxido de níquel y a los complejos amoniacales al dejar reposar la reacción durante unos segundos. En este caso, ni siquiera se observa esa pequeña fracción de precipitado tras la aplicación de 10 minutos de ultrasonido.

Ensayo NMBH-3: Teniendo en cuenta las condiciones de basicidad por la presencia de amoníaco en los ensayos anteriores, que pueden propiciar la redisolución del níquel y la precipitación como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, se ha querido estudiar el efecto de un medio neutro, es decir, empleando solo agua. En este caso, la disolución de la sal precursora de níquel en agua da como resultado la obtención de una disolución transparente de color verde. La adición del reductor bajo sonicación vuelve a generar la aparición de turbidez y torna la disolución gris oscuro pero el equilibrio se desplaza de nuevo y se vuelve a obtener la disolución inicial. En este caso se acaba obteniendo una pequeña cantidad de polvo negro que no presenta propiedades magnéticas, luego descarta la obtención de níquel, y que no ha podido ser identificado mediante difracción de rayos X.

Ensayo NMBH-4: En base a los resultados obtenidos al emplear agua o amoníaco, se ha llevado a cabo un nuevo ensayo utilizando un medio orgánico, en este caso, etanol. La disolución del nitrato de níquel en etanol presenta una coloración verde (más clara que en el caso del agua) que se torna gris al añadir el borohidruro sódico. Tras los 10 minutos de sonicación aplicados la disolución se mantiene de color negra pero apenas se aprecia la presencia de precipitado. Para comprobar si existe o no polvo en suspensión, se deja sedimentar la disolución durante 8 días. Para ello se retiran alícuotas de 0.5, 1 y 5 ml y se llevan a 10 ml de volumen total con etanol. Además, se preparan otros 2 viales con 10 ml de disolución (sin diluir) y se deja uno abierto y otro cerrado durante esos 8 días. El aspecto de los viales pasado ese tiempo se puede ver la figura 5.1, excepto en el caso del vial abierto, ya que se produjo la evaporación del etanol quedando restos de polvo verde de aspecto similar al $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

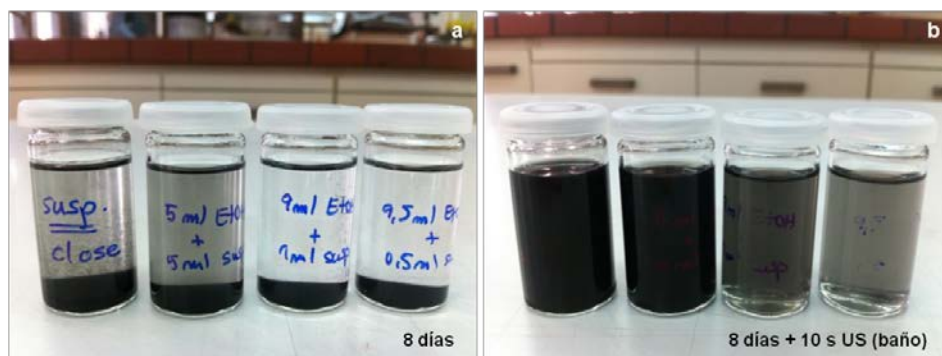


Figura 5.1. Aspecto de los viales del ensayo NMBH-4 tras 8 días de reposo. La imagen a) muestra los viales sin haber sido tocados durante ese tiempo y la b) muestra el aspecto de las suspensiones tras aplicar 10 s de US en un baño ultrasónico.

En todos los casos se observa polvo sedimentado de color negro (fig. 5.1a) fácilmente redispersable mediante la aplicación de ultrasonido (fig. 5.1b). Tras la centrifugación de una de las alícuotas tomadas tras la síntesis se obtiene una pequeña cantidad de polvo negro no magnético insuficiente para llevar a cabo una caracterización.

Ensayo NMBH-5: Al igual que con la muestra NMBH-2 se ha querido estudiar la capacidad de la PVP para proteger de la reoxidación a los núcleos de níquel obtenidos utilizando como medio líquido el etanol. El resultado vuelve a ser el mismo que en el caso anterior, es decir, se obtiene una suspensión de color negro y pasados 5 minutos de sonicación se consigue aislar una pequeña cantidad de polvo de color verde que no ha podido ser identificado mediante DRX.

Ensayo NMBH-6: La utilización de etanol frente al medio acuoso empleado en los ensayos NMBH-1, NMBH-2 y NMBH-3 parece impedir la reoxidación y/o redisolución del polvo formado, pero no permite obtener el níquel metálico deseado. Por este motivo, se ha realizado un último ensayo utilizando como medio líquido la acetona. En este caso, la disolución inicial obtenida al disolver el nitrato de níquel en la acetona presenta un aspecto similar a la obtenida al utilizar etanol. Al empezar

a adicionar el reductor se aprecia un cambio de coloración, a un azul claro, en la zona donde cae el reductor, que vuelve inmediatamente a su aspecto inicial. Al seguir añadiendo el borohidruro sódico, la disolución se vuelve azul oscuro y poco a poco se acaba volviendo todo verde-blانquecino al acabar de añadir el reductor. En este caso se observa la precipitación de una gran cantidad de polvo verde muy claro que no ha podido ser identificado como ninguna de las fases polimórficas del hidróxido de níquel y que se ha descartado por no ser tampoco níquel metálico.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al utilizar borohidruro sódico como reductor para obtener níquel metálico, se ha decidido cambiar de agente reductor y utilizar hidrazina (N_2H_4). En todos estos casos (muestras NMH) las síntesis se han llevado a cabo en etanol y se ha empleado una base fuerte (hidróxido potásico, KOH) ya que es necesario un medio básico para catalizar la reacción [100]. Bajo estas condiciones se han estudiado tres relaciones molares $N_2H_4:KOH:Ni^{2+}$ diferentes (2:10:1, 20:10:1 y 50:10:1) manteniendo siempre una relación molar 10:1 entre el KOH y el Ni^{2+} . Así mismo se ha estudiado la influencia de la temperatura y de la polivinilpirrolidona (PVP) en el proceso de síntesis. La preparación del agente reductor en estos ensayos se ha realizado mezclando la hidrazina (en estado líquido) con el KOH en disolución acuosa 1 mol/L, y la adición de dicha mezcla se ha realizado de una sola vez sobre la disolución etílica de níquel coincidiendo con el inicio de la aplicación de ultrasonido.

Como ya se ha mencionado al principio de este capítulo la relación molar $N_2H_4:Ni^{2+}$ es un factor determinante a la hora de obtener como producto de la reacción níquel metálico, aunque existen grandes discrepancias entre unos autores y otros. De acuerdo a los ensayos llevados a cabo en este trabajo, la relación molar mínima

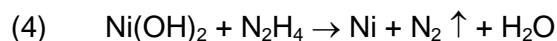
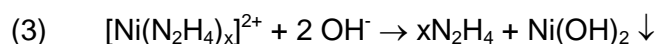
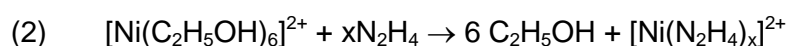
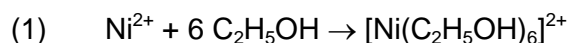
que se ha de emplear para asegurar la reducción del Ni^{2+} a Ni metálico ha de ser superior a 50.

Una vez fijada la cantidad óptima de hidrazina para obtener Ni-metálico se ha realizado un ensayo en el que se ha ido adicionando poco a poco el reductor sobre una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol. Durante el ensayo al alcanzar una relación $\text{N}_2\text{H}_4:\text{KOH}:\text{Ni}^{2+}$ de 2:10:1 (muestra NMH-1) se obtiene una nueva disolución de color azul claro que se mantiene sin cambios durante los primeros minutos de sonicación y que va tornándose gris con el tiempo sin apreciarse ningún tipo de precipitación. Mientras la relación $\text{N}_2\text{H}_4:\text{KOH}:\text{Ni}^{2+}$ alcanza el valor 20:10:1 (muestra NMH-2) la reacción pasa por cuatro etapas diferentes correspondientes a cuatro reacciones químicas [99]. En un principio, la disolución del nitrato de níquel en etanol presenta una coloración verde claro transparente como consecuencia de la formación de complejos tipo $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$ (reacción 1).

Una vez que se añade la disolución mezcla de hidrazina e hidróxido potásico, la disolución se torna azul claro ya que el equilibrio se desplaza hacia la formación de un nuevo tipo de complejo entre el ion metálico y las moléculas de reductor que puede expresarse como $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]^{2+}$, donde x puede tomar un valor de 2, 3 o 6 [99] (reacción 2). A medida que avanza la reacción la disolución se vuelve verde y precipita un polvo del mismo color, como si de una suspensión de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se tratara, y poco a poco se va oscureciendo y volviéndose gris verdoso (reacción 3). La temperatura en este punto, en el que se han aplicado 25 minutos de ultrasonido, es de 65 °C y el aspecto no varía hasta pasados 35 minutos totales de sonicación, donde la temperatura es de 70°C y la disolución presenta un aspecto ligeramente viscoso con un precipitado de color gris verdoso. Con el objetivo de esclarecer si se trata de níquel metálico, se acerca un imán y se comprueba si el sólido presenta propiedades magnéticas. En este caso, el color del precipitado y la ausencia de

dicho comportamiento magnético indican que no se ha llegado a obtener el producto deseado.

Al seguir adicionando hidrazina hasta alcanzar una relación $\text{N}_2\text{H}_4:\text{KOH}:\text{Ni}^{2+}$ de 50:10:1 (muestra NMH-3), la disolución se vuelve completamente negra y se produce una expansión de volumen como consecuencia de la liberación de gran cantidad de gas a la atmósfera (reacción 4). En este caso el precipitado obtenido sí presenta carácter magnético. El tiempo total de sonicación (contado desde la adición de la hidrazina en relación 20:1 con el níquel) es de 65 minutos y la temperatura final de 70 °C. Los diferentes cambios observados durante el proceso de síntesis corresponden a las siguientes reacciones químicas:



El polvo obtenido es centrifugado y lavado con varias alícuotas de etanol y posteriormente secado al aire para dejar evaporar los restos de disolvente (muestra NMH-3).

La difracción de rayos X (fig. 5.2) permite identificar la muestra NMH-3 como níquel metálico puro (de acuerdo a la ficha JCPDS nº 04-0850) sin ningún tipo de impurezas de NiO o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ detectable mediante esta técnica. De acuerdo al difractograma, el níquel metálico obtenido presenta un alto grado de cristalinidad con los picos correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) muy bien definidos.

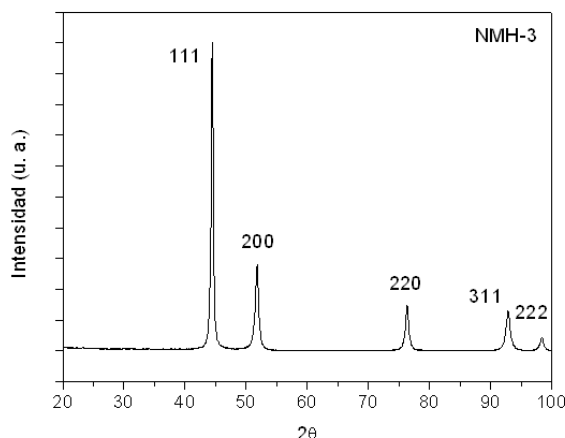


Figura 5.2. DRX de la muestra NMH-3 que corresponde a níquel metálico.

El níquel metálico cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras por lo que sus tres ejes cristalográficos son equivalentes. De esta manera, el parámetro de red a puede ser calculado mediante la ley de Bragg utilizando cualquier plano cristalográfico, ya que para un sistema cúbico

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

donde h , k y l son los índices de Miller de los diferentes planos. El valor de dicho parámetro, calculado como la media aritmética de los valores obtenidos para todos los picos del difractograma de la figura 5.2, es de 3.53 Å. De acuerdo a la ficha JCPDS nº 04-0850, la mayor distancia interplanar que se puede observar en la estructura del níquel metálico es de 2.03 Å, que corresponde a la distancia entre los planos (111) y que cuadra con la obtenida a partir del difractograma..

La figura 5.3 (a y b) muestra dos micrografías FESEM de la muestra NMH-3 donde se puede observar una morfología esférica con diámetros que varían entre los 150 y los 350 nm. La superficie de las partículas parece presentar cierta rugosidad y se observan pequeños picos que crecen perpendiculares a la superficie (fig. 5.3b, donde los picos están señalados con flechas). La obtención de partículas esféricas

es común en la síntesis de metales con hidrazina y en algunos casos se ha observado esa tendencia a presentar pequeños picos en superficie debido a los efectos de coordinación entre el metal y la hidrazina que genera un crecimiento anisotrópico de las partículas [101, 103].

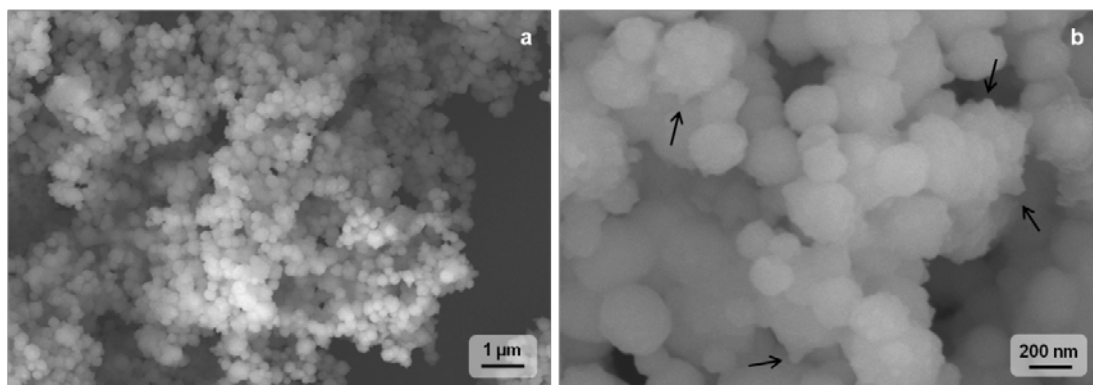


Figura 5.3. Imágenes FESEM de la muestra NMH-3.

En base al alto grado de aglomeración y a los diferentes tamaños de partícula obtenidos en esta muestra, se ha empleado PVP como aditivo de síntesis para tratar de obtener tamaños de partículas menores, como ya ocurriera con la fase beta del hidróxido de níquel en la que este aditivo era capaz de frenar el crecimiento a lo largo de la dirección del eje c y minimizar las dimensiones de las partículas obtenidas. De esta manera se ha obtenido una muestra utilizando PVP con una relación molar Ni/PVP de 10 (polvos NMH-PVP 10) cuyas condiciones de síntesis se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Condiciones de síntesis de la muestra NMH-PVP 10.

Muestra	Medio	[Ni ²⁺] (mol/L)	Vol (ml)	R N ₂ H ₄ :KOH:Ni ²⁺	Aditivo	T _{final} (°C)	t (US) (min)
NMH-PVP10	EtOH	0.1	100	50:10:1	PVP (R=10)	65	15

En estos ensayos, la presencia de PVP genera un cambio en el aspecto de la disolución con respecto a la muestra preparada en ausencia de aditivo: la disolución

del nitrato de níquel en etanol, que da lugar a la disolución verde, se torna violeta (en lugar de azul) al añadir la hidrazina, posiblemente por la formación de un nuevo complejo en el que tanto la hidrazina como la PVP actúen de ligandos. En relación con las condiciones de síntesis sin PVP, se ha mantenido la temperatura (65 °C), pero el aporte de hidracina se ha realizado en una sola adición y se ha reducido el tiempo total de ultrasonido a 15 minutos .

El polvo obtenido ha sido identificado como níquel metálico puro (fig. 5.4), aunque se observan una serie de picos de muy baja intensidad por debajo de un valor de $2\theta = 40^\circ$ que pueden pertenecer a restos del nitrato de níquel utilizado como precursor.

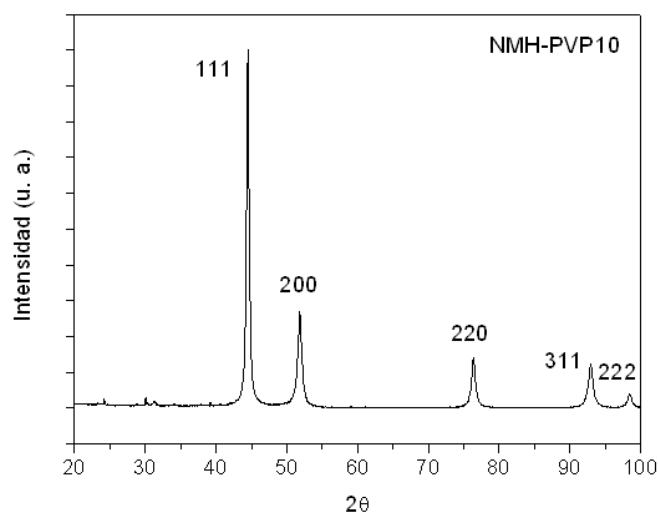


Figura 5.4. DRX de la muestra NMH-PVP10.

La morfología de los polvos obtenidos vuelve a ser de esferas (fig. 5.5 a y b) aunque la distribución de tamaño se ha estrechado notablemente, como se puede observar en la fig. 5.5b. En este caso el tamaño de partícula es de aproximadamente 150 nm y sigue existiendo un alto grado de aglomeración. La rugosidad de la superficie de las partículas, debida al efecto de coordinación de la

hidrazina con el níquel, también puede observarse en esta micrografía (señalada por flechas en la imagen).

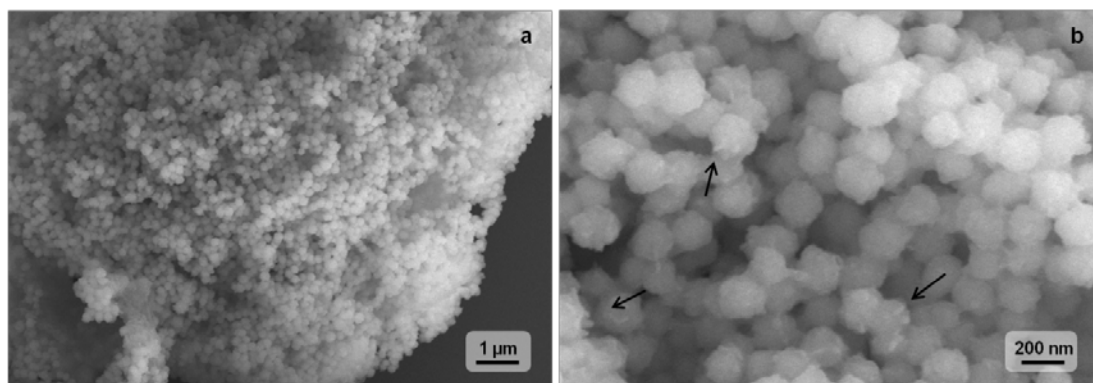


Figura 5.5. Imágenes FESEM de la muestra NMH-PVP10 donde se puede observar de nuevo la morfología esférica y una estrecha distribución de tamaño.

Como ya se vio en el capítulo 3, la temperatura es un factor que influye en el tamaño de partícula a la hora de obtener hidróxido de níquel, de tal manera que cuanto mayor sea ésta, más grandes serán las partículas obtenidas. Sin embargo, de acuerdo con Bai *et al.*, cuando se emplea un método de síntesis hidrotermal para obtener níquel metálico por reducción con hidrazina, un aumento en la temperatura lleva a la obtención de partículas de menor tamaño [101]. Basándonos en la teoría de la nucleación, un aumento de la temperatura en condiciones de elevada presión (síntesis hidrotermal) aumenta la tasa de nucleación por lo que se genera un mayor número de núcleos y se obtienen muestras más homogéneas y de menor tamaño.

Para comprobar el efecto de la temperatura en el tamaño de las partículas de níquel obtenidas en presencia de ultrasonido, se ha realizado un último ensayo siguiendo el procedimiento de obtención de la muestra NMH-PVP10 pero empleando un termostato para fijar la temperatura a 10 °C. La tabla 5.4 muestra las condiciones

de síntesis de esta nueva muestra (NMH-PVP10-T) junto con las de la muestra NMH-PVP10 para su comparación.

Tabla 5.4. Condiciones experimentales de las muestras NMH-PVP10 y NMH-PVP10-T.

Muestra	Medio	[Ni ²⁺] (mol/L)	R N ₂ H ₄ :KOH:Ni ²⁺	Aditivo	T _{final} (°C)	t (US) (min)
NMH-PVP10	EtOH	0.1	50:10:1	PVP (R=10)	65	15
NMH-PVP10-T	EtOH	0.1	50:10:1	PVP (R=10)	25	30

A pesar de fijar la temperatura del termostato alrededor de los 10 °C, a medida que avanza la reacción la temperatura de la disolución va aumentando hasta alcanzar un valor máximo de 25 °C tras 15 min de aplicación de ultrasonido. Pasado este tiempo ya se había obtenido el níquel metálico en la muestra NMH-PVP10, sin embargo en este caso no se observa precipitación y la disolución sigue siendo de color violeta. Tras 15 minutos más de ultrasonido se sigue sin observar ningún cambio lo cual pone de manifiesto que es necesario aplicar calor al medio para que se produzca la reducción del níquel, al igual que ya observaran Wu *et al.* [100].

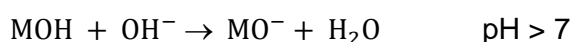
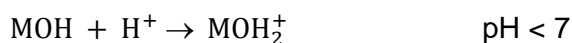
Se ha evaluado la obtención de níquel por reducción del cation Ni²⁺ con dos reductores diferentes (NaBH₄ y N₂H₄) y se ha comprobado que, bajo las condiciones de síntesis utilizadas, no es posible obtener níquel metálico utilizando como agente reductor el borohidruro sódico, ya que el equilibrio siempre se desplaza hacia la redisolución del níquel formado. Sin embargo, la síntesis por reducción con hidrazina da como resultado la obtención de níquel metálico con morfología esférica y tamaños de partícula de entre 150 y 350 nm. La relación molar N₂H₄:KOH:Ni²⁺ mínima para lograr níquel metálico ha sido establecida en 50:10:1. Además se ha evaluado la influencia de PVP como aditivo de síntesis y se ha observado que la adición de este compuesto permite obtener partículas de menor tamaño y con una distribución más estrecha.

Capítulo 6. Conformado de Compuestos Ni/Al₂O₃ a partir de suspensiones de Ni(OH)₂/ Al₂O₃

Hasta este momento se han estudiado los dos polimorfos del hidróxido de níquel (α -Ni(OH)₂ y β -Ni(OH)₂), estableciendo la influencia que algunas de las variables de síntesis tienen en la morfología y estructura de los polvos. Sin embargo, el empleo de los materiales sintetizados para aplicaciones concretas supone un segundo reto, que es la necesidad de procesarlos e integrarlos en sistemas reales tales como catalizadores, o acumuladores de energía. Para lograr un máximo aprovechamiento de las propiedades (electroquímicas, mecánicas, ópticas) es necesario alcanzar un alto grado de control microestructural así como lograr compactos con formas y tamaños complejos. En este sentido el conformado de los polvos se puede llevar a cabo por tres vías diferentes: i) vía seca, a través de la compactación de los polvos en seco mediante mecanismos de presión, ii) vía plástica, donde los polvos son compactados a partir de mezclas con agentes aglomerantes o plastificantes, y iii) vía húmeda, también conocido como conformado coloidal, en el que a partir de suspensiones estables se obtiene la compactación del polvo por separación de la fase líquida de la fase sólida. La vía húmeda presenta una serie de ventajas frente a las otras dos, tales como la posibilidad de obtener piezas con formas complejas y próxima a la del material final, la alta dispersión de las fases y la posibilidad de diseñar microestructuras complejas tales como multicapas y recubrimientos [104]. Además de poder adaptar el proceso para obtener piezas con geometrías diferentes, el conformado coloidal permite reducir el número y tamaño de defectos en el material final, para lo cual es condición indispensable el trabajar con suspensiones estables. La estabilidad electroquímica de las partículas, y por tanto de la suspensión, dependerá de las reacciones superficiales de cada una de ellas

en el medio líquido y de las interacciones partícula-líquido y partícula-partícula que se desarrollen en el sistema.

Generalmente, cuando una sustancia se pone en contacto con un medio polar, como el agua, adquiere una carga eléctrica superficial, por ionización o adsorción de iones, que influye en las interacciones partícula-partícula de la suspensión [105, 106]. De esta manera los iones de carga opuesta a la superficie de las partículas (contraiones) son atraídos hacia éstas mientras que los de la misma carga (coiones) serán repelidos. El signo de la carga que soporta cada partícula viene determinado por el pH del medio en el que se encuentra según los siguientes equilibrios:



Según establece la teoría de Stern, esta distribución de cargas conduce a la formación de una doble capa eléctrica compuesta por la superficie cargada de las partículas dispersas con una primera capa de contraiones adsorbidos, denominada capa rígida o capa de Stern, y una segunda capa de iones y contraiones, denominada capa difusa, que se expande hacia el seno del medio de dispersión neutralizando el exceso de carga superficial para conservar la electroneutralidad del sistema (fig. 6.1) [107].

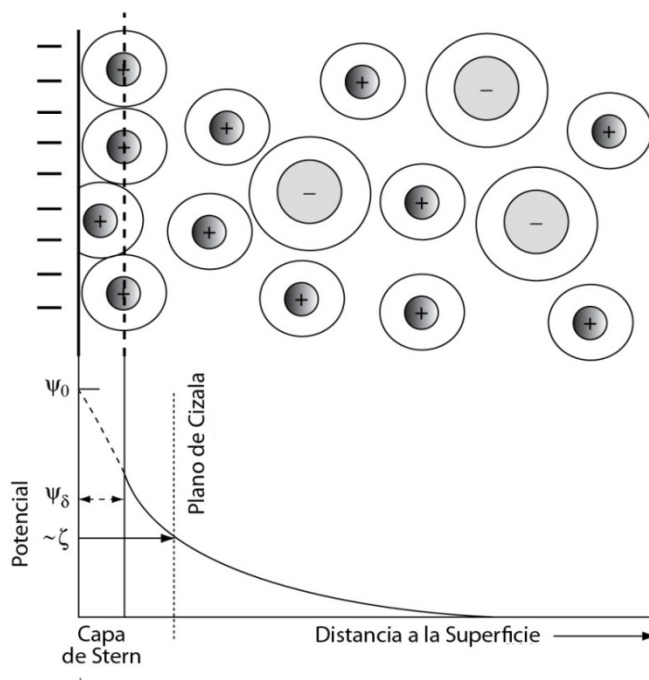


Figura 6.1. Representación del modelo de doble capa eléctrica en la superficie de una partícula.

Una suspensión se considera estable cuando las fuerzas de repulsión sobre sobrepasan las fuerzas de atracción entre partículas, principalmente debidas a fuerzas de London-Van de Walls. El análisis de las fuerzas de repulsión entre partículas establece tres mecanismos diferentes de repulsión (fig. 6.2):

1. Mecanismo electroestático: la repulsión entre partículas se debe a la repulsión entre las dobles capas eléctricas, cargadas con el mismo signo, que las rodean.
2. Mecanismo estérico: la repulsión se produce por la interacción de cadenas de moléculas orgánicas adsorbidas sobre las partículas que actúan como dispersantes.
3. Mecanismo electroestérico: la repulsión se produce por una combinación del mecanismo estérico y el electrostático a través de polímeros cargados que quedan adsorbidos sobre la superficie de las partículas. En este caso se establece una repulsión a largo alcance debido a la repulsión electroestática

entre las dobles capas, mientras que a corto alcance es el mecanismo estérico el que impide el contacto entre partículas y evita su aglomeración.

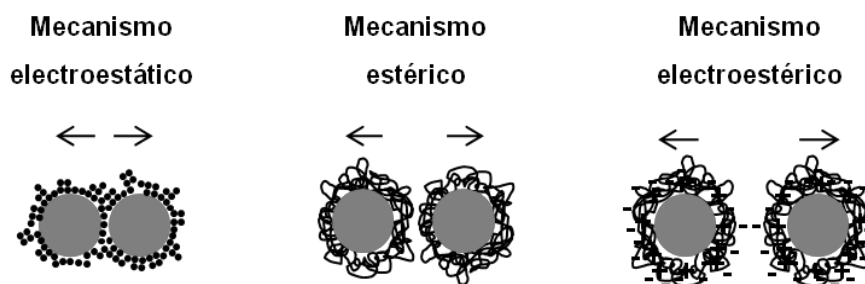


Figura 6.2. Representación esquemática de los mecanismos de repulsión entre partículas.

Los potenciales de interacción que se establecen entre partículas varían en función de la distancia entre ellas (fig. 6.3a). A distancias muy cortas, se establece un mínimo de potencial, denominado mínimo primario, en el que las superficies de las partículas entran en contacto y se origina formación de aglomerados fuertes difíciles de redispersar (agregados) en un proceso que se conoce como coagulación. A mayores distancias, se encuentra un mínimo secundario de potencial cuyo valor y posición se ve influenciado por la concentración iónica del medio. Entre ambos mínimos existe un máximo de potencial cuyo valor depende de la carga superficial y que establecería una barrera de potencial que impide que las partículas dispersas puedan coagular. En el mínimo secundario las partículas forman aglomerados débiles fáciles de redispersar y se dice que la suspensión flocula. Cuanto menor sea el valor del mínimo secundario más fuertes serán los flóculos, llegando hasta el punto en el que se encuentren separadas por una monocapa de iones que rodea la superficie hidratada de las mismas. A baja concentración iónica (fig. 6.3.a) el mínimo está muy cercano a los valores de potencial cero y la suspensión se considera estable. Al aumentar la concentración de electrolitos en el medio (fig. 6.3.b) este mínimo secundario toma un valor más negativo, y se localiza distancias entre partículas menores. Cuando se produce la absorción de polímeros en el

medio, el mínimo primario desaparece y se evita la coagulación mediante el mecanismo estérico. Si dichos polímeros absorbidos además tienen capacidad de ionizarse, el mecanismo para a ser electroestérico (fig. 6.3c) [108].

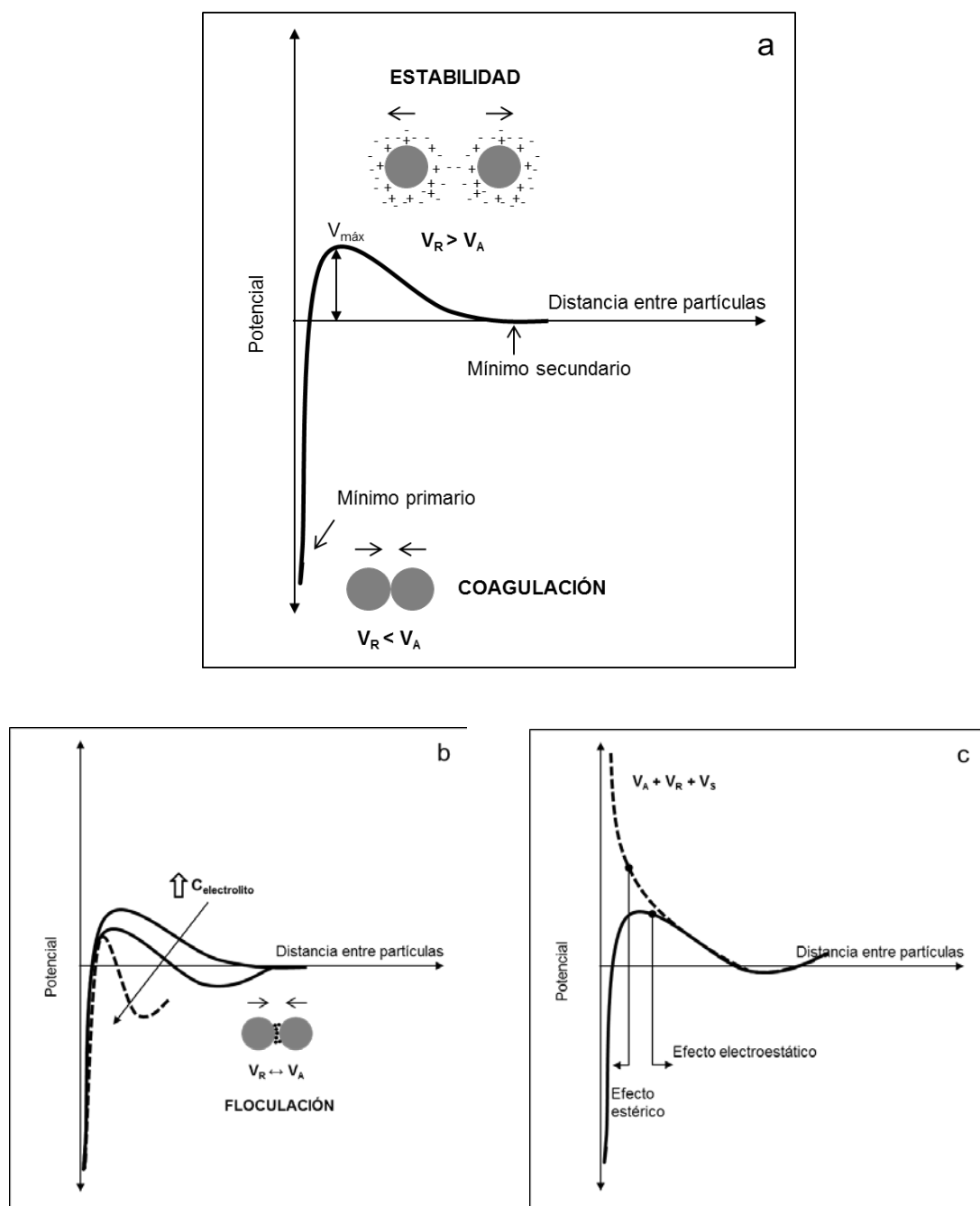


Figura 6.3. Evolución del potencial de interacción en función de la distancia entre partículas, b) la concentración de electrolito y c) la utilización de dispersantes.

Experimentalmente, los potenciales superficiales de las partículas se evalúan a través del potencial zeta que queda definida como la diferencia de potencial generada en el plano de cizalla entre la capa de Stern y la capa difusa (fig. 6.1). Este potencial se determina a partir de medidas electroforéticas de las suspensiones.

La relación entre la estabilidad electroquímica de la suspensión y el movimiento de las partículas viene dado por el balance de fuerzas, eléctricas y de fricción, que actúan sobre las partículas suspendidas en el medio líquido. La relación entre el potencial zeta, (ζ) y la movilidad electroforética (u_e) de las mismas, se representa mediante la ecuación de Henry [109]

$$u_e = \frac{\zeta \cdot \varepsilon}{\eta} \cdot f \cdot (\chi \cdot r_p)$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad y $f(\chi r_p)$ es un parámetro que depende de la relación entre la inversa de la longitud de Debye o espesor de la doble capa (χ) y del radio de la partícula (r_p). De esta manera, el valor del potencial zeta depende de la naturaleza de la partícula y de las características del medio líquido.

En una suspensión en ausencia de dispersantes, el valor del pH al cual el potencial zeta se hace nulo, corresponde con el punto isoeléctrico (PIE) del sistema (fig. 6.4a)., donde este presenta su máxima inestabilidad y se produce la coagulación de las partículas. Cuanto mayor sea el potencial zeta (en valor absoluto) mayor será el espesor de la doble capa eléctrica, lo que genera una mayor repulsión entre partículas y por tanto una mayor estabilidad del sistema. El valor del potencial zeta se puede modificar mediante el empleo de electrolitos, de tal manera que al aumentar la concentración del mismo disminuye el valor de ζ mientras se mantiene constante el PIE (fig. 6.4b), o a través del uso de dispersantes que al adsorberse

sobre la superficie de las partículas varían el valor del PIE (hacia mayores valores de pH, en el caso de emplear dispersantes catiónicos, o hacia menores valores de pH, si el dispersante es aniónico, fig. 6.4c).

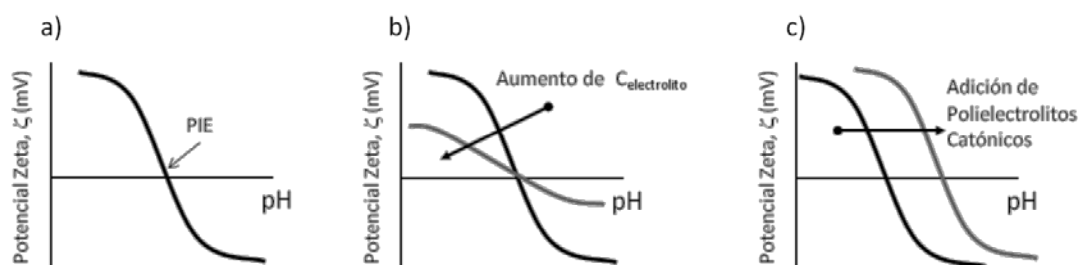


Figura 6.4. Variación del potencial zeta en función de a) el pH del medio, b) la concentración de electrolito y c) la utilización de dispersantes catiónicos.

En esta parte del presente trabajo se ha evaluado el diferente comportamiento superficial que presentan los dos polimorfos del hidróxido de níquel (BNHUS-1 y ANHUS-1). Las diferentes características superficiales que ambos polvos presentan van a influir en el comportamiento de estos dentro de una suspensión. Una vez estudiada su estabilidad en medio acuoso se pretende incorporar el hidróxido de níquel en una matriz de alúmina para fabricar materiales compuestos metal-cerámica mediante colaje en molde de escayola y posterior sinterización en atmósfera reductora.

Para lograr una alta dispersión de las partículas de hidróxido de níquel sintetizadas en el seno de la suspensión de alúmina, es necesario desarrollar un sistema con repulsión entre las partículas de alúmina y de hidróxido. Por lo tanto hay que estudiar el valor del potencial zeta frente al pH para caracterizar la superficie y, si fuera necesario, establecer las condiciones de máxima repulsión. Una vez establecido el margen de estabilidad en función del pH se ha evaluado la capacidad de dispersión de un polielectrolito aniónico derivado del ácido poliacrílico (PAA, $M_w = 2000$) que se ha descrito como un dispersante eficaz en la dispersión de los

polvos de alúmina, de mezclas alúmina-níquel, de óxido de níquel e incluso de níquel metálico [88, 89, 110]. En todos los casos, las suspensiones de medida se han preparado utilizando cloruro potásico (KCl) en concentración 10^{-2} mol/L para mantener constante la fuerza iónica del medio.

La figura 6.5 muestra los puntos isoelectrónicos de los polvos BNHUS-1 y ANHUS-1. En el caso del polvo BNHUS-1, se ha obtenido un valor de PIE de 9.7, muy cercano a los valores calculados por Meyer *et al.* y Durand-Keklikian *et al.* [27, 111] mientras que en el caso de la muestra ANHUS-1 el PIE ha sido establecido en 12. Debido a la baja estabilidad de esta fase, no existen datos de PIE en la bibliografía, si bien existe una recopilación de PIE de diferentes óxidos e hidróxidos metálicos publicada por Parks en 1965 donde se puede encontrar un dato relativo al hidróxido de níquel sintetizado por precipitación directa con hidróxido sódico (NaOH). En este estudio se recoge un valor de 12 para el PIE del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pero no se especifica la fase a la que pertenece [112]. La diferencia en más de dos unidades de pH en el valor del punto isoelectrónico de ambos polimorfos se debe a la estructura deficiente de grupos OH^- del polimorfo alfa. A pesar de existir grupos NO_3^- que mantienen la electroneutralidad de esta fase, estos no se encuentran integrados dentro de la red cristalina, sino atrapados entre las distintas capas del hidróxido de níquel. De esta manera, la superficie del polvo presenta un mayor número de huecos positivos (por la ausencia de dichos grupos hidroxilo) que hace que sean necesarios valores de pH más altos para neutralizar la carga superficial.

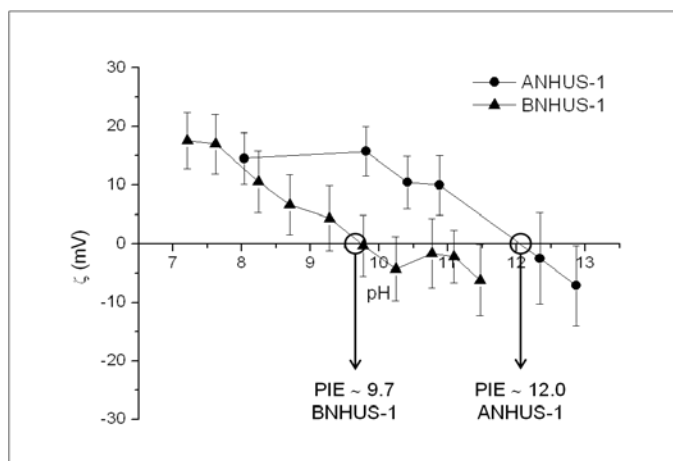


Figura 6.5. Medidas de potencial zeta frente a pH de los polvos BNHUS-1 y ANHUS-1.

En base al diagrama de estabilidad del níquel en agua, que predice su disolución en el medio a un $\text{pH} \leq 7.6$ para una concentración 0.1 g/L [113], y a los PIE de la figura 6.5, se ha establecido un valor de pH en torno a 9.5 para evaluar la capacidad de dispersión del PAA. A este valor de pH ambos polvos presentan un valor de potencial zeta positivo, siendo el del polvo ANHUS-1 mucho mayor que el del polvo BNHUS-1 debido al mayor número de puntos positivos en superficie que posee el polimorfo alfa por la deficiencia de grupos OH⁻. Las medidas de potencial zeta frente a la cantidad de dispersante (% p/p) se muestran en la figura 6.6.

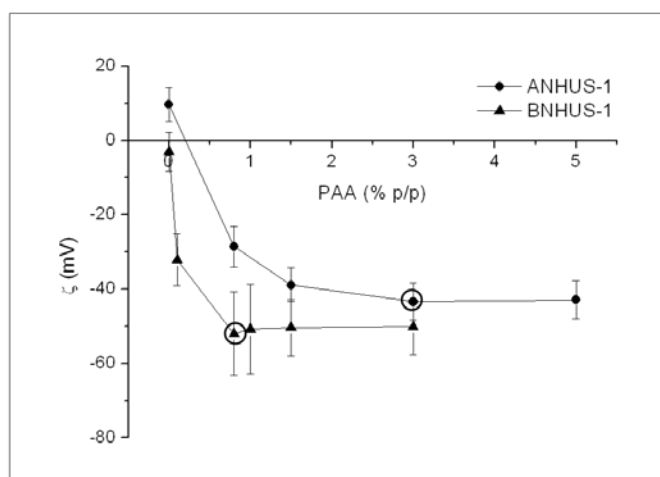


Fig. 6.6. Medidas de potencial zeta frente al contenido de dispersante (% p/p) de los polvos ANHUS-1 y BNHUS-1.

Como se puede observar, las cantidades óptimas de PAA para lograr dispersar las suspensiones de ambos polvos difieren bastante entre sí. Mientras el polvo BNHUS-1 requiere de un 0.8 % (p/p) de PAA para alcanzar el máximo valor en su potencial zeta, la muestra ANHUS-1 requiere de un 3.0 % (p/p). Además, el potencial zeta en valor absoluto alcanzado por la muestra BNHUS-1 es mayor que el valor alcanzado por la muestra ANHUS-1, como cabría esperar teniendo en cuenta la baja estabilidad del polimorfo alfa del hidróxido de níquel. La gran diferencia entre la cantidad óptima para estabilizar ambos polvos, se debe principalmente a los distintos valores de superficie específica ($30.3 \text{ m}^2/\text{g}$ para el polvo BNHUS-1 y $73.0 \text{ m}^2/\text{g}$ para el polvo ANHUS-1), así como al mayor número de sitios positivos en superficie que presenta la muestra ANHUS-1. La influencia de estos parámetros se puede explicar si se tiene en cuenta que el mecanismo de estabilización cuando se usan polielectrolitos del tipo del PAA, pasa a través de la interacción electrostática entre el polímero cargado y el coloide, lo que implica que, al aumentar el número de sitios de coordinación (que aumentan con la superficie específica), aumente el número de moléculas de dispersante capaces de adsorberse sobre la superficie de las partículas.

El comportamiento superficial de las partículas se pone de manifiesto en la determinación del tamaño de partícula de los polvos en suspensión con distintos contenidos de dispersante que se muestran en la figura 6.7 junto con la distribución de tamaño de partícula para ambos polvos en ausencia de PAA y con el contenido óptimo para lograr la máxima dispersión.

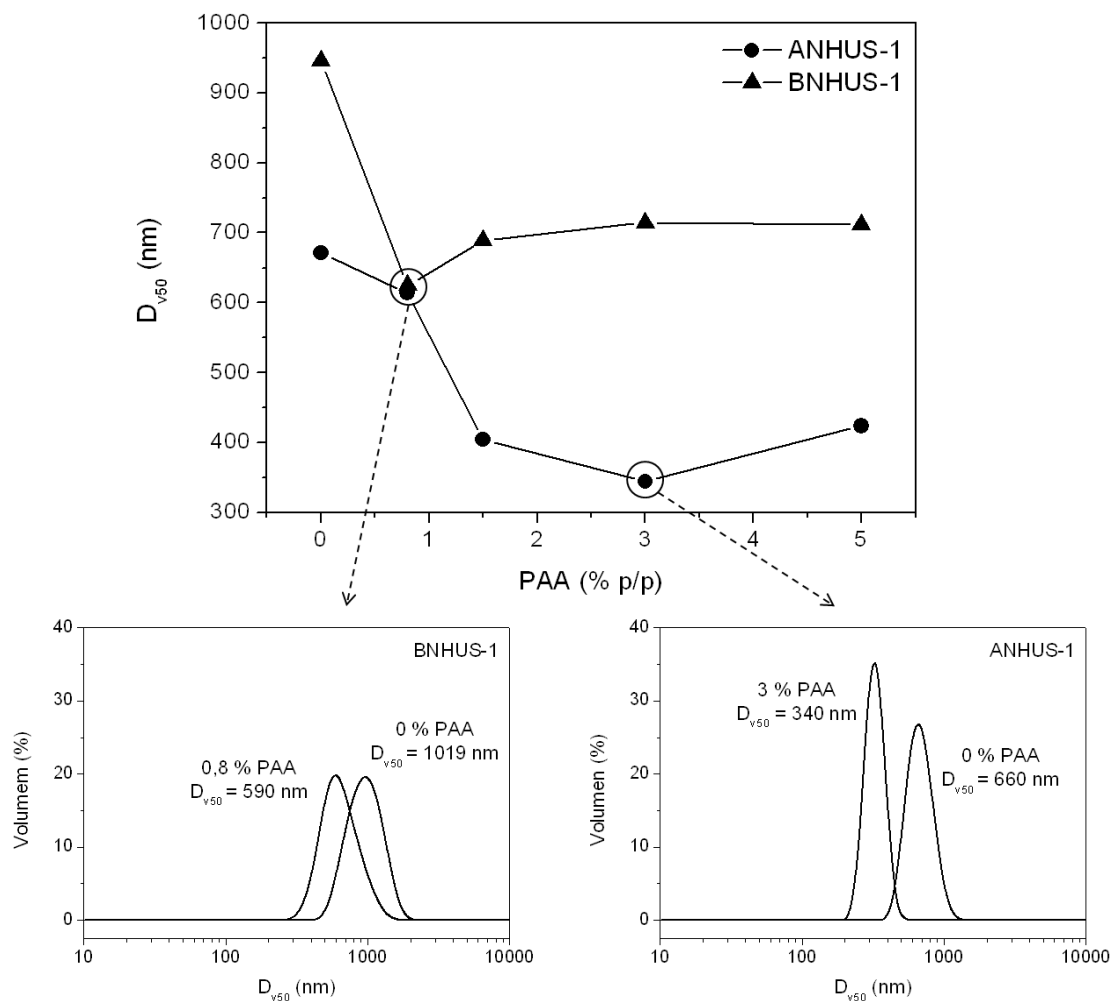


Figura 6.7. Tamaño de partícula de los polvos ANHUS-1 y BNHUS-1 en función del contenido de PAA (arriba), y distribuciones de tamaño de partícula en volumen en ausencia de PAA y para el contenido óptimo de éste (abajo).

Lo primero que se puede observar en la gráfica superior de la figura 6.7 es que el menor tamaño de partícula para ambos polvos se obtiene al emplear la óptima cantidad de dispersante, determinada a partir de las medidas de potencial zeta, (0.8 % p/p para BNHUS-1 y 3 % p/p para ANHUS-1). Las figuras inferiores muestran las distribuciones de tamaño de partícula en volumen en ausencia de PAA y el contenido óptimo de dispersante, en donde se puede observar la disminución del tamaño de partícula que logra al adicionar la cantidad óptima de dispersante. En el caso de la muestra BNHUS-1 la adición de un 0.8 % p/p de PAA ayuda a reducir el tamaño de partícula desde aproximadamente 1 μ m hasta los 590 nm, mientras que

en el caso de la muestra ANHUS-1, se puede reducir el tamaño desde 660 nm hasta 340 nm al añadir un 3 % p/p de PAA. El segundo dato relevante que se puede extraer de la figura 6.7 es la diferencia en la anchura de las distribuciones de tamaño entre las muestras BNHUS-1 y ANHUS-1. Como se puede observar, la muestra ANHUS-1 presenta una distribución mucho más estrecha que la del polvo BNHUS-1, hecho que está relacionado con el método de síntesis empleado para obtener cada una de las muestras. En el caso del polimorfo alfa (polvo ANHUS-1) la síntesis instantánea por saturación de una disolución de amoníaco con nitrato de níquel da como resultado una alta tasa de nucleación y un bajo tiempo de crecimiento, lo que deriva en la obtención de partículas más homogéneas y, por tanto, en una estrecha distribución de tamaño. Sin embargo, la síntesis del polimorfo beta (polvo BNHUS-1) se lleva a cabo durante un tiempo más prolongado lo que da lugar a que los procesos de nucleación y crecimiento se solapen y se obtengan partículas más heterogéneas y con una distribución de tamaño más ancha.

Si se observan las distribuciones de tamaño en número y en volumen de ambas muestras (figura 6.8), se puede apreciar como en el caso de la muestra ANHUS-1, al emplear un 3 % p/p de PAA las dos curvas son prácticamente coincidentes lo cual implica que se ha llegado a una situación de máxima dispersión y que los agregados de la fase alfa no puede ser divididos en fracciones más pequeñas en las condiciones de estudio. Sin embargo, para la muestra BNHUS-1, se puede observar que las dos distribuciones de tamaño (número y volumen) no coinciden al emplear un 0.8 % p/p de PAA, es decir, que no se han alcanzado las condiciones de máxima dispersión. El motivo en este caso es la formación de fuertes agregados durante el proceso de síntesis por ultrasonido de la muestra BNHUS-1 que no pueden ser divididos más allá de esos tamaños.

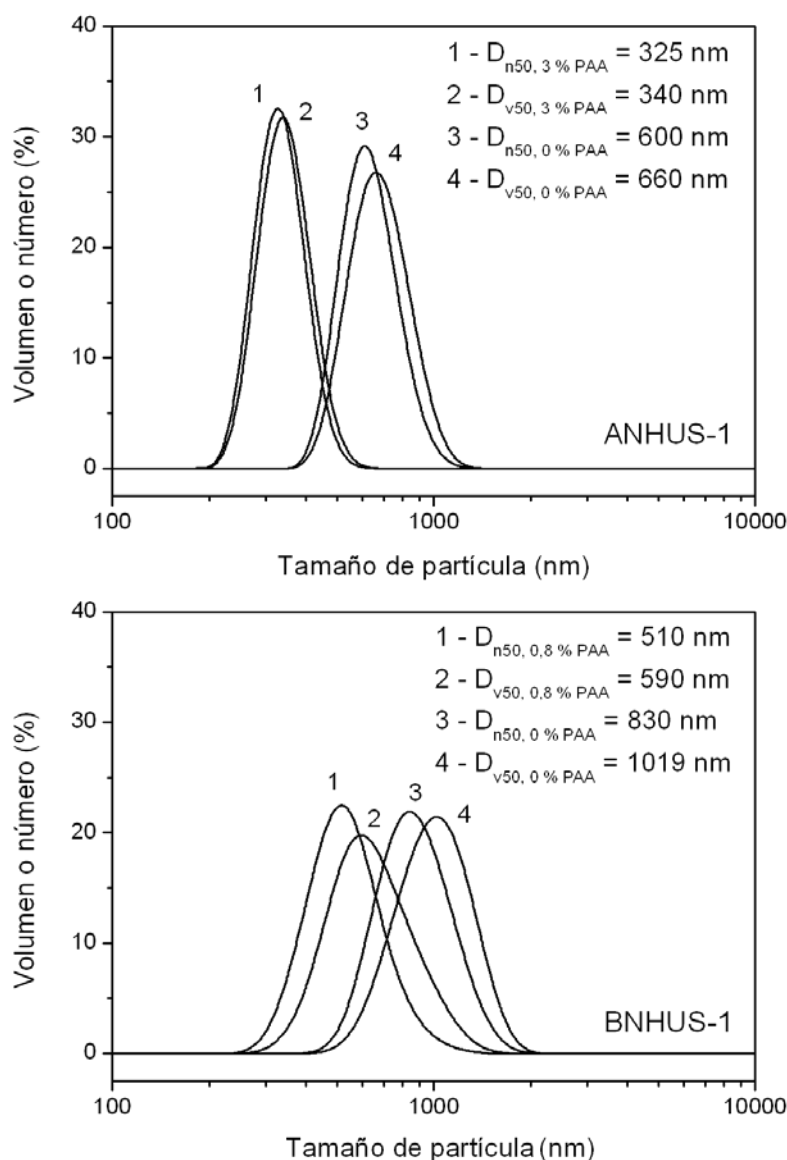


Figura 6.8. Distribuciones de tamaño en número y volumen de las muestras ANHUS-1 (arriba) y BNHUS-1 (abajo).

Teniendo en cuenta el menor tamaño de partícula de la fase alfa y su mejor grado de dispersión, se ha decidido emplear esta fase para su incorporación en la matriz de alúmina y el posterior conformado de piezas en verde mediante colaje en molde de escayola. La sinterización de los materiales, una vez conformados se ha llevado a cabo en atmósfera reductora para obtener un material compuesto de Ni/Al₂O₃. Para ello, y en base a las curvas ATD-TG de la figura 3.7a, se ha estudiado previamente la morfología de los productos de calcinación de la fase alfa tanto en

atmósfera oxidante, para dar óxido de níquel (NiO), como en atmósfera reductora, para obtener níquel metálico (Ni). Las calcinaciones se han llevado a cabo a 450 °C durante 15 min. La obtención de NiO se ha llevado a cabo en aire mientras que para la de Ni metálico se ha empleado una mezcla N_2/H_2 (con un 2% de H_2).

Las micrografías de FESEM de los productos obtenidos se muestran en la figura 6.9.

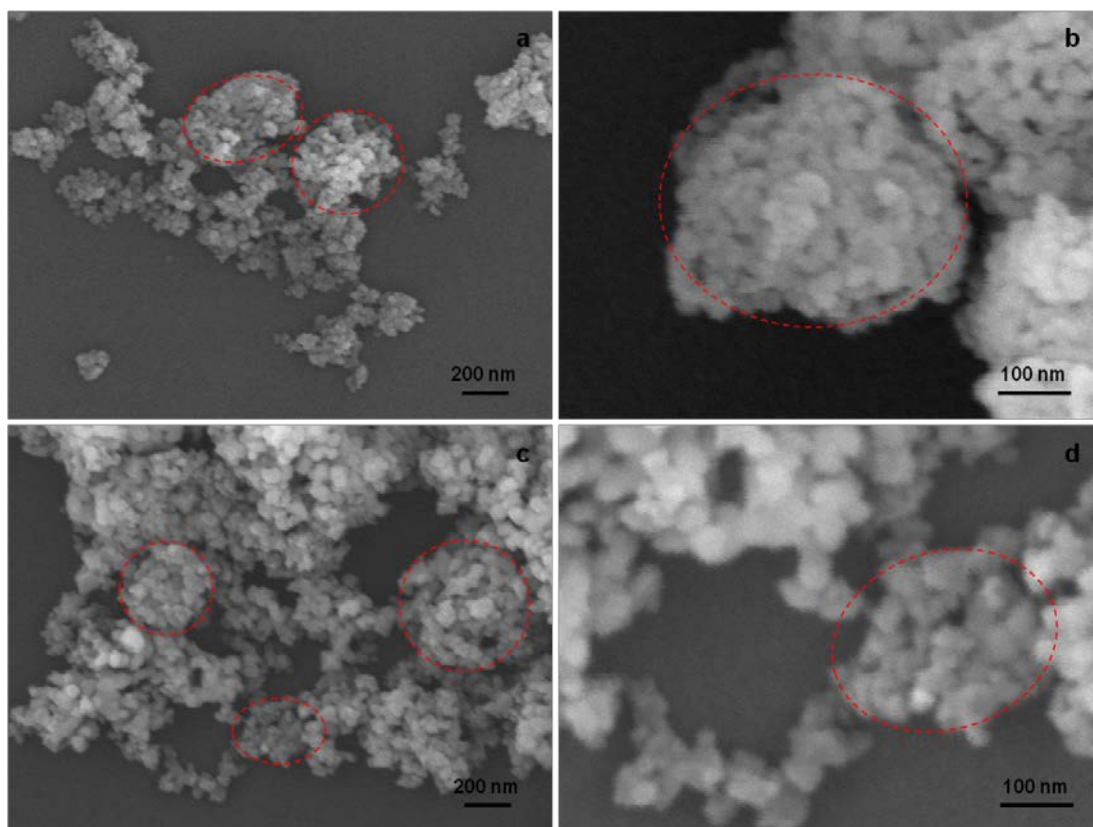


Figura 6.9. Imágenes de FESEM de NiO (a y b) y Ni (c y d) obtenidos tras la calcinación del polimorfo alfa del hidróxido de níquel en atmósferas oxidante y reductora, respectivamente.

Como se puede observar en las imágenes, la calcinación, tanto en atmósfera oxidante como en atmósfera reductora, da como resultado la pérdida de la morfología floral de la fase alfa del hidróxido de níquel. En el caso del NiO (fig. 6.9 a y b), se observa la presencia de aglomerados con tamaños entre 300 y 400 nm de diámetro compuestos por partículas discretas de unos 30-50 nm de tamaño. Para el

caso del Ni (figuras 6.9 c y d) se observa el mismo comportamiento pero parece que el tamaño de los agregados va desde los 200 hasta los 400 nm de diámetro. Dichos aglomerados se asemejan en tamaño a las flores obtenidas para el polimorfo alfa, lo que parece indicar que los procesos de calcinación rompen la unión entre las partículas que forman las láminas que conforman los aglomerados florales del polimorfo alfa dando lugar a la obtención de partículas nanométricas discretas. La figura 6.10 muestra sendas micrografías de HRTEM de los mismos polvos en las que se pueden observar las partículas que componen los aglomerados que derivan de las flores del hidróxido de níquel. En el caso de la muestra de NiO (fig. 6.10a), se observa un aglomerado de unos 350-400 nm de diámetro compuesto por partículas de entre 20 y 40 nm, mientras que en el caso de la muestra de Ni (fig. 6.10 b) se observa más variación en el tamaño de partícula.

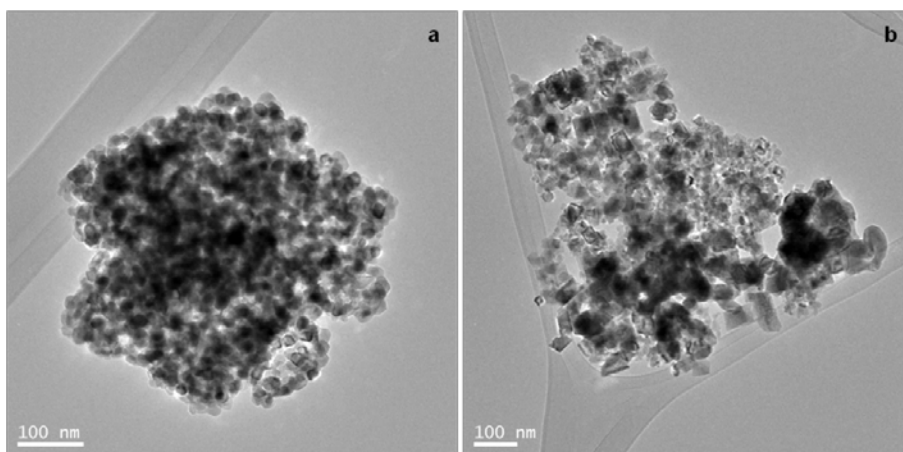


Figura 6.10. Micrografías HRTEM de los polvos a) NiO y b) Ni procedentes de la calcinación de la fase α -Ni(OH)₂.

Una vez estudiado el cambio morfológico que sufre la fase alfa del hidróxido de níquel, se ha procedido a preparar las suspensiones concentradas para su posterior conformado mediante colaje en molde de escayola.

La alúmina empleada para obtener los materiales Ni/Al₂O₃ presenta una superficie específica de 9.5 m²/g, un tamaño de partícula medio en volumen $D_{v50} = 0.35 \mu\text{m}$ y

una densidad de 3.99 g/cm^3 [88]. La estabilización de la alúmina en suspensión se ha llevado a cabo utilizando el mismo aditivo, es decir, PAA, cuya capacidad de dispersión de la alúmina coloidal es ya conocida [88, 110].

Las suspensiones se han preparado en medio acuoso a pH 9.5 (ajustado con HTMA) usando una concentración de PAA de un 1 % (p/p) respecto a la alúmina [88] y de un 3 % (p/p) respecto al hidróxido de níquel. El contenido de PAA respecto al polvo total equivale a 1.1 % (p/p). En todos los casos el volumen total de suspensión preparada ha sido de 50 ml y se ha utilizado una contenido en sólidos del 30 % (vol.). Se ha empleado un 6.7 % (p/p) de hidróxido de níquel, cantidad equivalente a un 2 % (vol.) final de níquel metálico (tras la sinterización en atmósfera reductora) y un 98 % (vol.) de Al_2O_3 .

Las suspensiones de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ se han preparado a través de tres rutas diferentes. Cada una de estas rutas parte con el hidróxido de níquel en un punto diferente de la curva de los potenciales de interacción (fig. 6.11). Por un lado se ha empleado polvo seco con un alto grado de agregación, por lo que se considera que el hidróxido de níquel se encuentra en el mínimo primario de la curva (ruta 1). Por otro lado se ha utilizado hidróxido de níquel, directamente desde el medio de post-reacción tras haber sido centrifugado, para evitar así la aglomeración que se produce durante la etapa de secado. En este caso, la concentración iónica del medio aumenta y el mínimo secundario se desplaza a valores menores de distancia entre partículas considerándose la suspensión floculada (ruta 2). Por último, se ha repetido el procedimiento anterior pero el polvo ha sido lavado tras la síntesis por lo que la concentración iónica del medio disminuye. En este caso se considera que el mínimo secundario del potencial entre partículas del hidróxido de níquel se encuentra a mayores distancias entre partículas y que la fortaleza de los flóculos es menor (ruta 3).

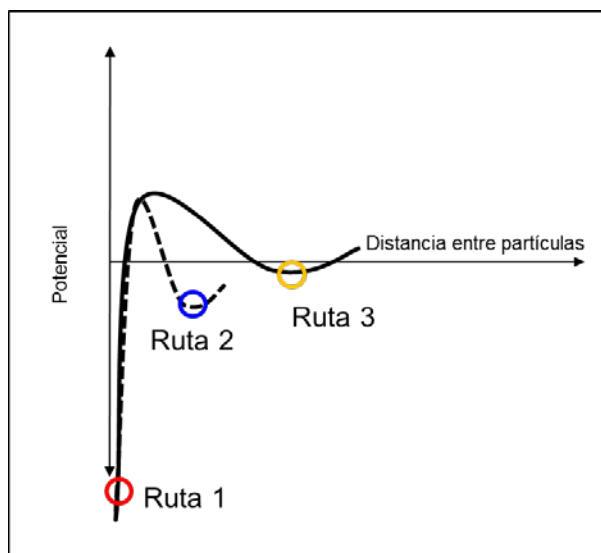


Figura 6.11. Diagrama de los potenciales de interacción donde se muestra en qué punto se han llevado a cabo las diferentes suspensiones para colaje.

Ruta 1: En esta primera ruta se ha partido de los polvos en seco y la suspensión se ha preparado según el esquema de la figura 6.12.

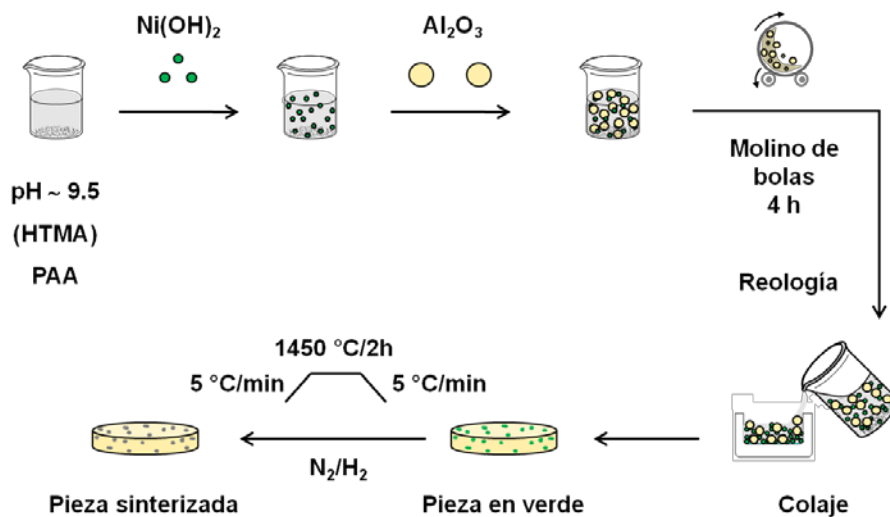


Figura 6.12. Esquema de preparación de materiales compuestos Ni/Al₂O₃ por la ruta 1.

El protocolo para preparar suspensiones concentradas requiere de la preparación del medio líquido (ajuste de pH y adición de dispersante) para posteriormente adicionar el polvo minoritario seguido del polvo mayoritario y de la molienda. En el caso de la ruta 1, tras 4 horas de molienda, la suspensión no presenta fluidez y

parece haber coagulado. Los cálculos relativos a la cantidad de dispersante, extraído de las medidas de potencial zeta de la figura 6.6, no tienen en cuenta el proceso de molienda en el que las estructuras 3D del hidróxido de níquel son fragmentadas por la acción mecánica de la molienda dando lugar a la creación de nuevas superficies. Estas nuevas superficies generan nuevas interacciones partícula-partícula que hacen que la suspensión empiece a coagular, ya que la cantidad de dispersante añadido no es suficiente para recubrir la superficie total de polvo y evitar dichas interacciones. Por este motivo, es necesario incrementar la cantidad de dispersante para preparar suspensiones susceptibles de ser coladas. El nuevo contenido final de dispersante pasa de ser 1.1 % (p/p) respecto al polvo total, a ser 1.3 % (p/p). Con estas nuevas cantidades, se prepara una nueva suspensión que tras 4 horas de molienda no presenta signos de coagulación. La medida de la curva de flujo obtenida en modo CR (velocidad controlada) de esta nueva suspensión se muestra en la figura 6.13.

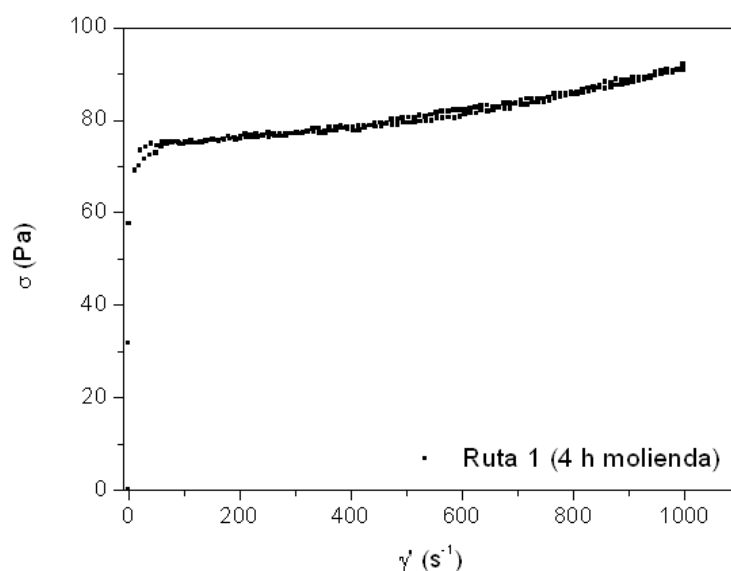


Figura 6.13. Curva de flujo en modo CR de la suspensión de $\text{Ni(OH)}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparada siguiendo la ruta 1 de procesamiento.

De acuerdo a dicha curva, la suspensión de Ni(OH)₂/Al₂O₃ preparada siguiendo la ruta 1 de procesamiento, presenta un comportamiento pseudoplástico con punto de fluidez marcado entre 70 y 80 Pa lo que indica la existencia de fuertes interacciones entre partículas en el seno de la matriz. Se ha llevado a cabo el conformado mediante esa técnica de colaje y se han obtenido materiales en verde que han sido denominados A2Ni-1.

La densidad de las piezas en verde, determinada mediante el método de Arquímedes en mercurio, es de 2.3 g/cm³, lo que equivale a un 60 % de la densidad teórica del material ($\rho_{th} = 3.8 \text{ g/cm}^3$).

Ruta 2: En base a la alta viscosidad de la suspensión obtenida por la ruta 1, muy por encima de los valores ideales para el colaje en molde de escayola (del orden de 10-20 mPa·s⁻¹), se ha modificado el método de procesamiento obviando las etapas de filtración y secado para evitar la aglomeración entre partículas. Para ello se ha llevado a cabo la síntesis de la fase alfa del hidróxido de níquel (según el procedimiento de obtención de la muestra ANHUS-1). Una vez acabada la síntesis, el medio de reacción ha sido centrifugado y decantado para desechar las aguas madres de la reacción y sobre el sedimento se ha añadido la cantidad necesaria de agua y de PAA para preparar la suspensión. El esquema de esta ruta se muestra en la figura 6.14.

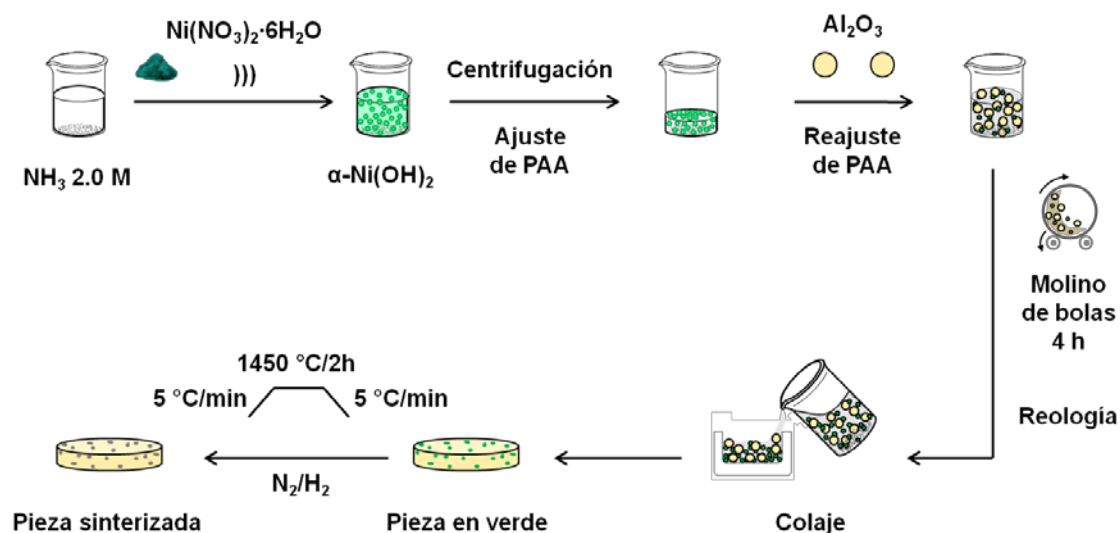


Figura 6.14. Esquema de preparación de materiales compuestos Ni/Al₂O₃ por la ruta 2.

El ajuste de PAA se ha llevado a cabo en función de los resultados de la ruta anterior, donde hubo que aumentar la cantidad total de PAA desde un 1.1 % (p/p) hasta un 1.3 % (p/p). Una vez añadido el PAA se procede a añadir el polvo mayoritario, es decir la alúmina, bajo agitación mecánica. A medida que se va añadiendo la alúmina, la suspensión empieza a volverse una pasta y deja de admitir más polvo por lo que es necesario aumentar el contenido de PAA hasta alcanzar de nuevo fluidez. El contenido de PAA final, tras añadir toda la alúmina y alcanzar la fluidez, equivale al 3.0 % (p/p) respecto al polvo total, es decir, que ha sido necesario duplicar la cantidad de aditivo para poder preparar la suspensión para el colaje. La razón de que sea necesario un mayor contenido de PAA se debe a que la omisión de la etapa de secado del polvo previene la formación de los agregados 3D, como ocurría en el caso de emplear el polvo seco, por lo que no se llega a alcanzar el mínimo primario de la curva de potenciales de interacción. De esta manera, la fase alfa del hidróxido de níquel presenta un menor tamaño de partícula y una mayor superficie específica, lo que hace que aumente considerablemente la cantidad de PAA requerida para preparar la suspensión. Una vez reajustada la cantidad de PAA y añadido todo el polvo se muele la suspensión durante 4 horas.

En este caso, la medida de la curva de flujo se ha llevado a cabo tanto antes como después de la molienda para determinar si existe una mejora en el comportamiento de la suspensión. Ambas curvas de flujo se muestran en la figura 6.15.

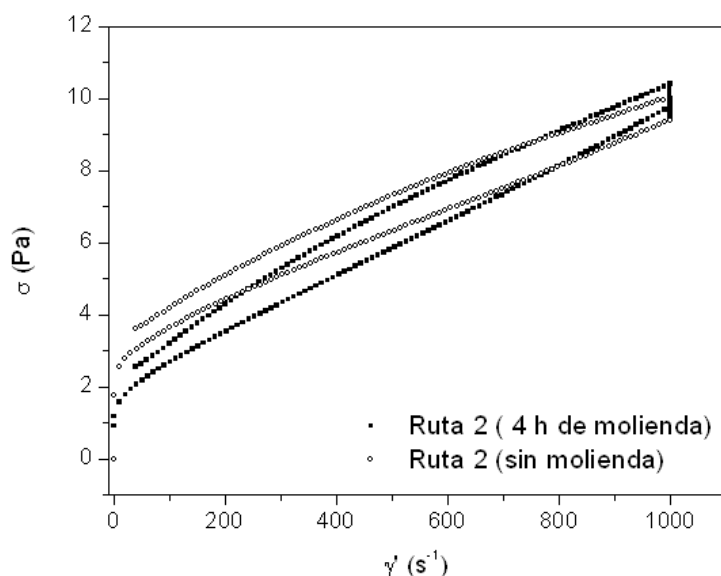


Figura 6.15. Curva de flujo en modo CR de la suspensión de Ni(OH)₂/Al₂O₃ (antes y después de la molienda) preparada siguiendo la ruta 2 de procesamiento.

Como se puede observar, apenas existe variación entre la medida de la curva de flujo antes y después de la molienda, aunque se observa una pequeña disminución en el valor del esfuerzo de cizalla al que la suspensión empieza a fluir tras el proceso de molienda. Aun así, se observan dos grandes diferencias respecto a la curva de flujo de la suspensión preparada a través de la ruta 1: i) la viscosidad de la suspensión, que en este caso es mucho menor y se encuentra dentro de los valores aptos para llevar a cabo el colaje de la suspensión, y ii) la dependencia del tiempo que presenta esta suspensión en comparación con la anterior y que se manifiesta en la presencia de un ciclo tixotrópico en la figura 6.15.

Al igual que en el caso anterior, el colaje en molde de escayola da lugar a los materiales en verde que en este caso han sido denominados A2Ni-2.

La densidad de las piezas en verde, determinada mediante el método de Arquímedes en mercurio, es de 1.8 g/cm^3 , lo que en este caso equivale a un 47 % de la densidad teórica del material ($\rho_{\text{th}} = 3.8 \text{ g/cm}^3$).

Ruta 3: Por último se ha llevado a cabo la preparación de una nueva suspensión siguiendo el método de la ruta 2 pero con una variante: el lavado del polvo tras la síntesis para disminuir la concentración iónica del medio. El esquema de esta ruta se muestra en la figura 6.16.

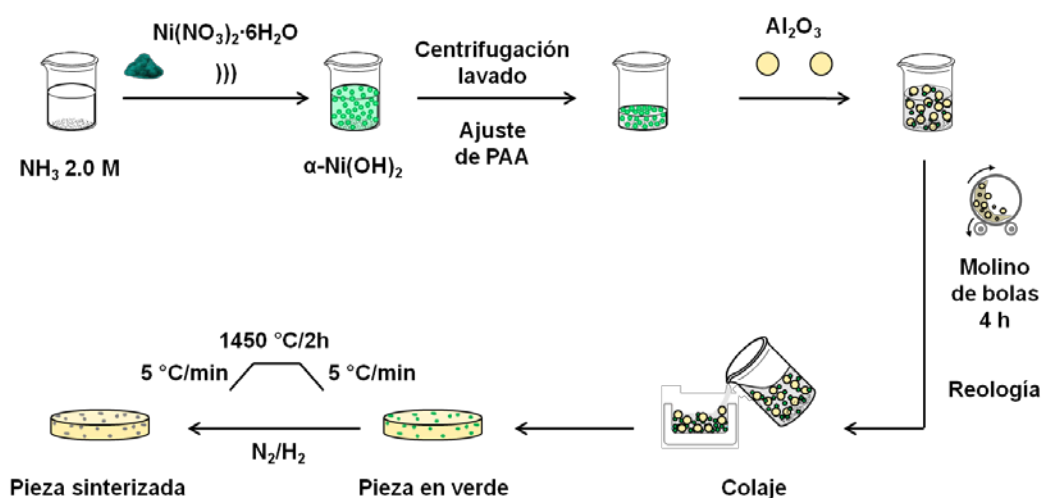


Fig. 6.16. Esquema de preparación de materiales compuestos Ni/Al₂O₃ por la ruta 3.

La cantidad de PAA utilizada en este caso ha sido la misma que en el caso anterior, es decir, un 3 % (p/p) respecto al polvo total. En este caso, la suspensión se comporta del mismo modo que la de la ruta 2.

Los materiales en verde obtenidos tras el colaje han sido denominados A2Ni-3.

La densidad de las piezas en verde, determinada mediante el método de Arquímedes en mercurio, es de 1.7 g/cm^3 , prácticamente coincidente con la densidad obtenida para las piezas A2Ni-2, y que en este caso equivale a un 45 % de la densidad teórica del material ($\rho_{\text{th}} = 3.8 \text{ g/cm}^3$).

Sinterización de los materiales:

Los ciclos de sinterización se esquematizan en las figuras 6.12, 6.14 y 6.16. En todos los casos se ha utilizado una mezcla de N₂/H₂ con un 2 % vol. de hidrógeno para llevar a cabo la reducción del Ni(OH)₂ a Ni⁰ durante la sinterización.

Los materiales sinterizados han sido de nuevo caracterizados mediante medidas de densidad por el método de Arquímedes en agua (puesto que las piezas tras la sinterización no sufren daño alguno al ser sumergidas en agua, al contrario de lo que ocurre con las piezas en verde), y mediante porosimetría de mercurio para determinar el volumen de poro y el tamaño de los mismos. Los datos recogidos para las piezas obtenidas por las tres rutas se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Datos de densidad y porosidad de las muestras sinterizadas.

Muestra	ρ(en agua)		ρ(en mercurio)		% porosidad		Tamaño medio de poro (μm)
	(g/cm ³)	% ρ _{th}	(g/cm ³)	% ρ _{th}	Interparticular	Intraparticular	
A2Ni-1	3.6	93	3.6	94	13.5450		85.17
					13.5147	0.0304	
A2Ni-2	3.3	86	3.2	84	20.8725		0.2
					3.3443	17.5282	
A2Ni-3	3.2	85	3.0	79	21.0338		0.2
					1.5258	19.5080	

Como se puede observar, el valor de densidad alcanzado en la muestra A2Ni-1, donde se ha partido del polvo de hidróxido de níquel en seco, es del 93 % respecto a la densidad teórica, mientras que en los casos en los que se ha procesado el material directamente desde el medio de posteracción, la densidad que se alcanza no llega a valores del 90 %, lo que supone que existen problemas de densificación durante la sinterización.

Pero el dato más significativo que se puede extraer de la tabla 6.1 es la diferente porosidad que se alcanza dependiendo de la ruta empleada para el procesamiento.

De este modo, cuando se sigue la ruta 1, el porcentaje total de la porosidad de la pieza equivale al 13,5 %, de la cual un 99,8 % equivale a porosidad interparticular y solo un 0,2 % a porosidad intraparticular. Sin embargo, las piezas obtenidas por las rutas 2 y 3, además de presentar un valor de porosidad más elevado (como cabía esperar de la menor densidad obtenida), presentan una muy elevada porosidad intraparticular. En el caso de la muestra A2Ni-2, se obtiene un valor de porosidad del 20,8 % de la cual un 84 % es porosidad cerrada (intraparticular) y el 26 % restante es porosidad abierta (interparticular), y en el caso de la muestra A2Ni-3, se obtiene un 21 % de porosidad con un 92,7 % de porosidad intraparticular y un 7,3 % de porosidad interparticular.

Además de la diferencia de porosidad, tanto en el porcentaje como en el tipo de poro, se puede observar una gran diferencia en el tamaño de los mismos (tabla 6.1 y fig. 6.17). La muestra A2Ni-1, que presenta un alto porcentaje de porosidad abierta, tiene un tamaño de poro medio de 85 μm mientras que en los casos en los que predomina la porosidad cerrada, el tamaño medio de poro es de 200 nm.

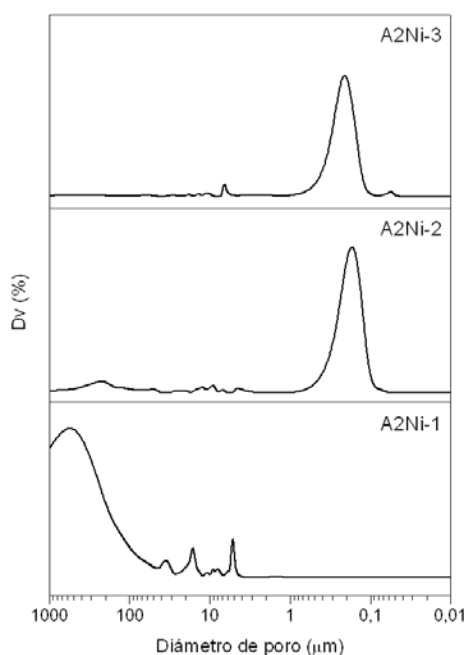


Figura 6.17. Distribución de poros de las muestras sinterizadas.

Por último, la observación mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies pulidas de las muestras, pone de manifiesto la porosidad ya observada, mayor en el caso de las muestras A2Ni-2 y A2Ni-3 (fig. 6.18 c-f) que en el caso de la muestra A2Ni-1 (fig. 6.18 a y b). En las figuras 6.18d y 6.18f se puede observar la elevada porosidad intraparticular ya mencionada.

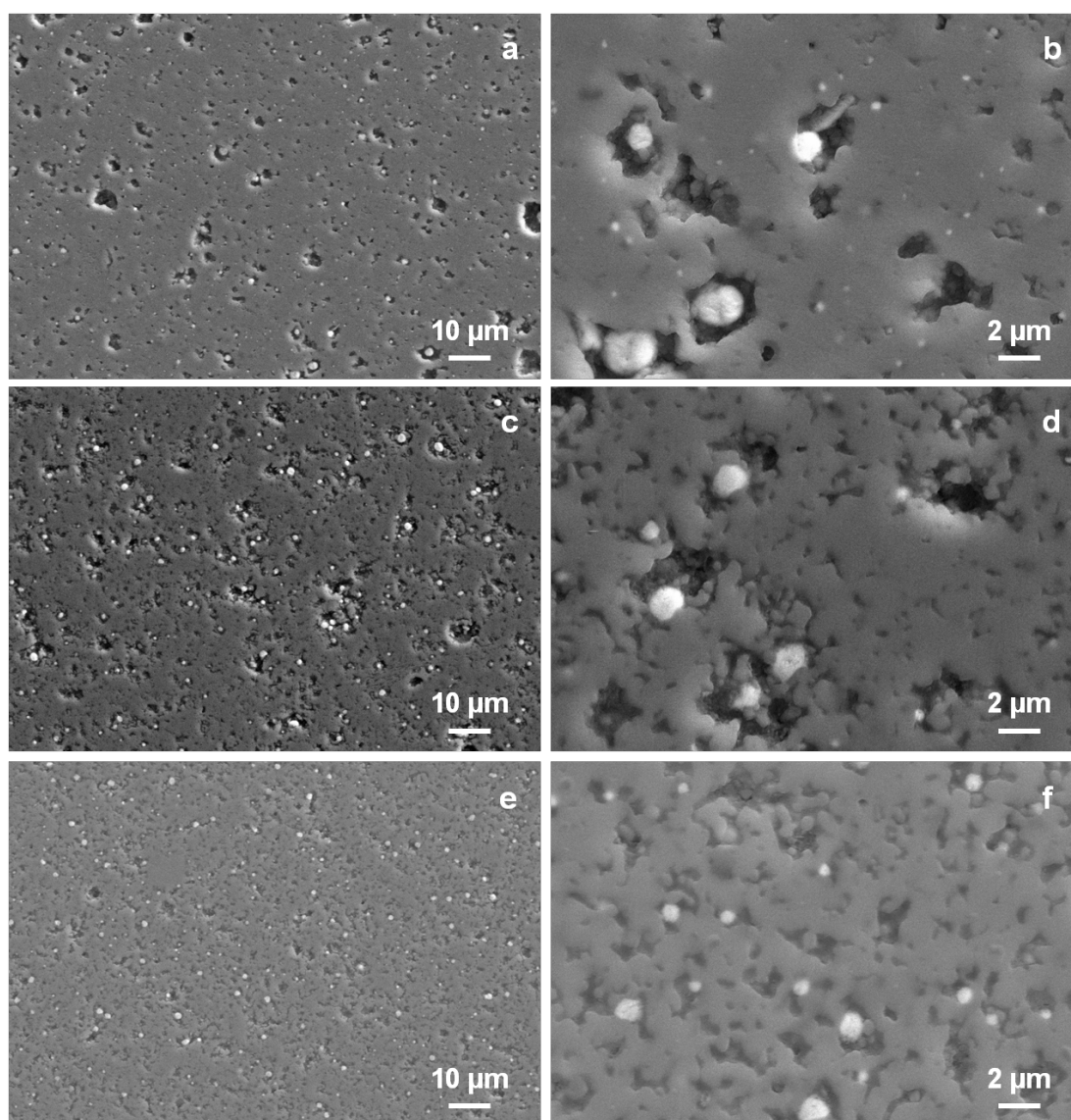


Figura 6.18. Imágenes FE-SEM de las muestras sinterizadas.

A pesar de la baja densificación alcanzada en los materiales, en la figura 6.18 se puede observar la distribución de fases dentro del material, siendo las zonas brillantes el níquel metálico y la zonas grises la alúmina (las zonas más oscuras

corresponden a la porosidad de las muestras). Como se puede observar, el níquel presenta una muy buena dispersión dentro de la alúmina para cualquiera de los tres materiales (fig. 6.18 a, c y e) con tamaños de grano siempre por debajo de las 2 μm . En la muestra A2Ni-1 se puede observar una ancha distribución de tamaños de grano para la fase minoritaria mientras que esta distribución se hace más estrecha para las muestras obtenidas por las rutas 2 y 3, especialmente para la muestra A2Ni-3, donde además de obtener la distribución de tamaños más estrecha, se obtienen los menores tamaño de partícula para el níquel metálico.

Capítulo 7. Conformado en capa de Ni(OH)_2 mediante EPD

En este último capítulo se describe el conformado en capa de la fase beta del hidróxido de níquel empleando para ello otro método de procesamiento coloidal, la deposición electroforética o EPD.

Este método de conformado consta de dos etapas: la electroforesis de las partículas y la propia de posición de las mismas. En la primera etapa, las partículas cargadas suspendidas en un medio líquido son forzadas a moverse hacia un electrodo por la acción de un campo eléctrico aplicado en la suspensión, mientras que en la segunda, las partículas que han migrado hasta la superficie del electrodo se depositan sobre él formando un depósito compacto sobre un sustrato conductor.

El mecanismo por el que se rige la EPD se basa en la pérdida de la estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con cohesión interna. Esto se consigue mediante la relajación de la doble capa donde tienen lugar los procesos de transferencia de carga típicos de la interacción eléctrica de la materia. La descarga de la doble capa se puede producir por distintos mecanismos:

Mecanismo de floculación: Este mecanismo sugiere que la formación del depósito es un proceso similar a la sedimentación de las partículas debido a la gravedad [114]. El campo aplicado dirige a las partículas hacia el electrodo donde se van acumulando. La presión ejercida por las partículas que van llegando permite que las partículas próximas al depósitos superen las fuerzas de repulsión entre ellas [115]. Según Vanderpierre, cuando el contenido en sólidos aumenta, el potencial zeta de las partículas se va desplazando hacia valores próximos al punto isoeléctrico [116]. Este mecanismo solo es válido cuando las partículas se depositan en una membrana porosa y no en un electrodo.

Mecanismo de neutralización de la carga de las partículas: Según este mecanismo las partículas neutralizan su carga cuando entran en contacto con el electrodo o con el depósito. Este mecanismo explica los primeros estadíos de la deposición electroforética de una suspensión diluida pero no explica el mecanismo de deposición de i) EPD para largos tiempos de deposición, es decir, para la formación de depósitos gruesos, ii) cuando el proceso partícula-electrodo está impedido, como por ejemplo por la presencia de una membrana semipermeable que induce la deposición entre los electrodos, y iii) cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo alteran el pH [117].

Mecanismo de coagulación: Este mecanismo se basa en una disminución de las fuerzas repulsivas entre partículas producida por un aumento de la concentración de electrolitos en zonas próximas al electrodo de deposición [118]. Esto da lugar a que las partículas disminuyan su potencial zeta y floculen. Este mecanismo se aplica cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo generan iones, por ejemplo, cuando se utilizan suspensiones acuosas y las reacciones redox que tienen lugar generan OH^- .

Distorsión y disminución de la doble capa eléctrica: Este mecanismo fue descrito por Sarkar y Nicholson [119]. Para explicarlo consideraron el movimiento hacia el cátodo en una celda de EPD de una partícula positiva. Cuando el sistema partícula-doble capa se mueve hacia el cátodo, la forma esférica inicial de la partícula se distorsiona por moverse en un fluido y por el efecto del campo aplicado. La doble capa se distorsiona también disminuyendo la cabeza (zona más próxima al cátodo) y aumentando la cola. El resultado de esta distorsión es una disminución entre las fuerzas repulsivas de las partículas que van llegando al electrodo y las que están depositadas, lo que se traduce en un aumento de las fuerzas atractivas de London y de Van der Waals que inducen la coagulación o deposición de las partículas. Este

mecanismo se aplica en los casos en los que la concentración de partículas próximas al electrodo sea elevada.

Los procesos de EPD dependen de diferentes factores, unos relacionados con la suspensión, y otros relacionados con el propio proceso de conformado.

En lo referente a las propiedades de la suspensión, hay que considerar parámetros relacionados con las características fisicoquímicas de las partículas y del líquido donde están suspendidas, las propiedades superficiales del polvo y las características y concentración del dispersante:

Tamaño de partícula: La EPD es una técnica que no está restringida a un tamaño de partícula específico, siempre y cuando estas permanezcan completamente dispersas y estables en la suspensión durante el proceso [115]. Sin embargo, el principal problema se plantea cuando se intentan depositar partículas grandes donde la fuerza de la gravedad es muy acusada. Las condiciones óptimas de deposición requieren que la movilidad electroforética sea mayor que la gravedad. Es muy difícil obtener un depósito uniforme si las partículas sedimentan durante el proceso, por lo que la viscosidad de las suspensiones de partículas de gran tamaño cobra una especial relevancia. Por otro lado, está descrito que el tamaño de partículas depositadas influye en el tamaño de las grietas que se pueden formar durante el proceso de secado, de manera que cuanto mayor sea el tamaño de partícula, mayor será el tamaño de la grieta [120].

Conductividad de la suspensión: Según un estudio llevado a cabo por Ferrari *et al.* [121], la suspensión no puede ser ni muy conductora, ya que la movilidad de las partículas sería baja, ni muy resistiva, ya que las partículas perderían su carga electrónica y por tanto su estabilidad. Por consiguiente, la conductividad óptima de la suspensión es un parámetro limitado a un estrecho rango de valores y está influenciada tanto por la temperatura como por la concentración de dispersante.

Viscosidad de la suspensión: En EPD el contenido en sólidos es muy bajo por lo que la viscosidad de la suspensión no es un parámetro adecuado para evaluar el grado de dispersión. Sin embargo, las características óptimas de una suspensión para la EPD deben ser una baja viscosidad, una baja constante dieléctrica y una baja conductividad.

Potencial zeta: El potencial zeta es un factor clave en la deposición electroforética ya que es imprescindible alcanzar una carga superficial elevada y uniforme en las partículas suspendidas. Desempeña un importante papel en la estabilización de la suspensión ya que determina la intensidad de la interacción repulsiva entre las partículas. Existen dos mecanismos que afectan a esta interacción: las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals. La probabilidad de que las partículas coagulen depende de la intensidad de ambas fuerzas. Cuanto mayor sea la carga electrostática de las partículas, mayor será la fuerza de repulsión entre ellas y, por lo tanto, menor será la probabilidad de que se aglomeren. Además, la carga de las partículas también afecta a la densidad en verde del depósito y determina la dirección y la velocidad de migración de las partículas durante el proceso de EPD.

Por último, los parámetros que se encuentran relacionados con el propio proceso son:

Tiempo de deposición: Basu *et al.* [122] determinaron que para un campo eléctrico fijo, la velocidad de deposición disminuye cuando aumenta el tiempo de la misma. La deposición es lineal con el tiempo durante los primeros estadios del proceso hasta que llega a un máximo a partir del cual alcanza un valor constante.

Intensidad del campo aplicado: Normalmente, la cantidad de depósito aumenta cuando aumenta la intensidad del campo aplicado. Sin embargo, una intensidad de campo excesiva puede provocar un deterioro de la capa. La formación de una capa

particulada en el electrodo es un proceso cinético, por lo que el empaquetamiento de las partículas en la capa depende de la velocidad de acumulación a la que estén sometidas. Una intensidad de campo excesiva, genera un flujo turbulento en la suspensión que puede llegar a formar una capa rugosa y poco compacta [122].

Concentración de sólidos en la suspensión: La concentración volumétrica de sólidos juega un papel importante en la EPD, en especial en sistemas multicomponente. En algunos casos, aunque los distintos tipos de partículas tengan la misma carga superficial, la velocidad de deposición puede ser diferente en función del contenido en sólidos de la suspensión. Si la fracción volumétrica de sólidos es elevada, las velocidades de deposición tienden a igualarse, dependiendo de la viscosidad del sistema. Por el contrario, si la fracción volumétrica de sólidos es baja, las partículas se depositan a una velocidad que es proporcional a su movilidad electroforética [116].

El objetivo de este capítulo es comprobar la viabilidad del método de ensamblaje electroconducido de una capa de hidróxido de níquel, a partir de las partículas planas obtenidas mediante síntesis asistida por ultrasonido en presencia de PVP directamente desde el propio medio de post-reacción. Los resultados que se exponen en este capítulo contribuyen al estudio y la exploración de la sinergia en la preparación de capas de los métodos electroconducidos (deposición electroforética y/o electrolítica) y los procesos de síntesis por vía húmeda (en este caso concreto la precipitación química asistida por ultrasonido). Los escasos trabajos que se encuentran en la bibliografía y que relacionan la EPD con el propio medio de síntesis, utilizan la EPD como técnica de semillado para inducir, a priori [123] o durante la síntesis, la nucleación y el crecimiento controlado de diferentes materiales [123-126]. Sin embargo, en este trabajo se propone el ensamblaje de nanopartículas, obtenidas en presencia de ultrasonido, en capas con objeto de alcanzar el mayor grado posible de orden y empaquetamiento durante el

conformado. Para ello, el conformado va a ser llevado a cabo directamente en el propio medio de post-reacción para evitar el proceso de secado, etapa en la que se genera la mayor agregación de las partículas.

En los capítulos 3 y 4 de la presente memoria, se ha llevado a cabo una descripción de la síntesis de hidróxido de níquel y de cómo afectan determinados factores, entre ellos el empleo de aditivos o modificadores de síntesis, en la morfología de las partículas obtenidas. En base a estos estudios se han seleccionado las partículas de hidróxido de níquel que provienen de la síntesis llevada a cabo en presencia de PVP, por poseer una morfología plana que permita estudiar la capacidad de formación de capas ordenadas. Las condiciones de síntesis de las partículas empleadas para el conformado se recogen en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Condiciones experimentales de la síntesis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para conformado en capa.

Muestra	Vol (mL)	$[\text{NH}_3]$ (mol/L)	$[\text{Ni}^{2+}]$ (mol/L)	R Mol Ni^{2+} /mol PVP	t (US) (min)	Concentración final (g/L)
NH-EPD	200	0.5	0.1	100	30	6.3

De acuerdo a los datos de la tabla 7.1, tras llevar a cabo la reacción se obtiene una suspensión con una concentración de 6.3 g/L de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Para poder realizar los ensayos de EPD se necesitan contenidos en sólido mucho menores, en nuestro caso de 0.1 y 1 g/L, por lo que es necesario diluir la suspensión hasta alcanzar la concentración deseada.

El conformado en capa de los polvos obtenidos se ha llevado a cabo en sustratos de diferente naturaleza. Por un lado se han utilizado sustratos de vidrio con un recubrimiento conductor de óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide, ITO) de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, y por otro lado se han utilizado sustratos de cobre redondos con un diámetro de 12 mm. En los casos en los que se ha empleado un sustrato de ITO, la síntesis

se ha llevado a cabo en medio acuoso, mientras que en los casos en los que se ha usado un sustrato de cobre, el proceso se ha llevado a cabo en medio orgánico y en presencia de carbón negro para su posterior ensamblaje y caracterización en un dispositivo electroquímico que permita medir su capacidad como electrodo en baterías de litio. En todos los casos se ha empleado una lámina de platino de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ como contra electrodo. El desarrollo experimental y los resultados para cada uno de los sustratos se detallan a continuación.

Sustratos de ITO:

En el caso de utilizar sustratos de ITO, se han preparado suspensiones con un contenido en sólidos de 0.1 y 1 g/L. Para ello se han tomado sendas alícuotas del medio de post-reacción y se han llevado al volumen deseado (30 ml) utilizando agua destilada. Las condiciones de las suspensiones preparadas (volumen y concentración de la suspensión) se recogen en la tabla 7.2 junto con los valores de la conductividad iónica (σ) de la suspensión, la intensidad (I) y el campo eléctrico (E) aplicado y el tiempo de deposición (t). La figura 7.1 muestra sendas fotografías de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 7.2. Condiciones de las suspensiones para su deposición sobre ITO.

Muestra	Volumen (ml)	Concentración (g/L)	Carga de las partículas	σ (mS/cm)	I (mA)	E (V/cm)	t (min)
ITO-1	30	1.0	+	4.4	0.2	0.2	10
ITO-2	30	1.0	+	4.4	0.2	0.2	30
ITO-3	30	0.1	+	0.5	0.2	1.0	30

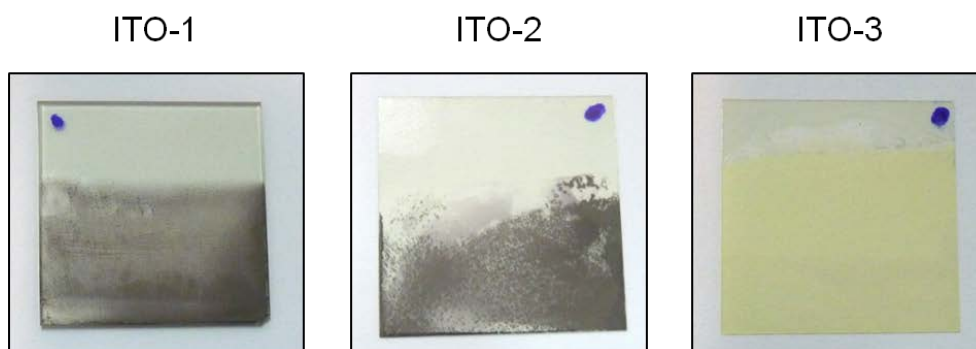


Figura 7.1. Imágenes de los recubrimientos de Ni(OH)_2 sobre sustratos de ITO.

De acuerdo a los valores de potencial zeta que se recogen en la tabla 7.2, la deposición de las partículas se va a producir sobre el electrodo negativo, es decir, que se va a llevar a cabo un proceso de deposición catódica.

Como se puede observar en la figura 7.1, en el caso de utilizar una concentración en sólidos de la suspensión de 0.1 g/L (muestra ITO-3), no se obtiene ningún recubrimiento, mientras que al emplear una concentración de 1 g/L, se obtiene un recubrimiento de color negro poco uniforme (muestras ITO-1 e ITO-2). Al comparar las muestras obtenidas con una suspensión de 1 g/L (muestras ITO-1 e ITO-2) se observa que un incremento en el tiempo de deposición (muestra ITO-2) no genera una mejora en el depósito, sino que da como resultado la obtención de una capa más heterogénea.

El difractograma de rayos X de la capa obtenida, junto con el difractograma correspondiente a la fase beta del hidróxido de níquel y el correspondiente a un sustrato de ITO sin recubrir, se muestra en la figura 7.2.

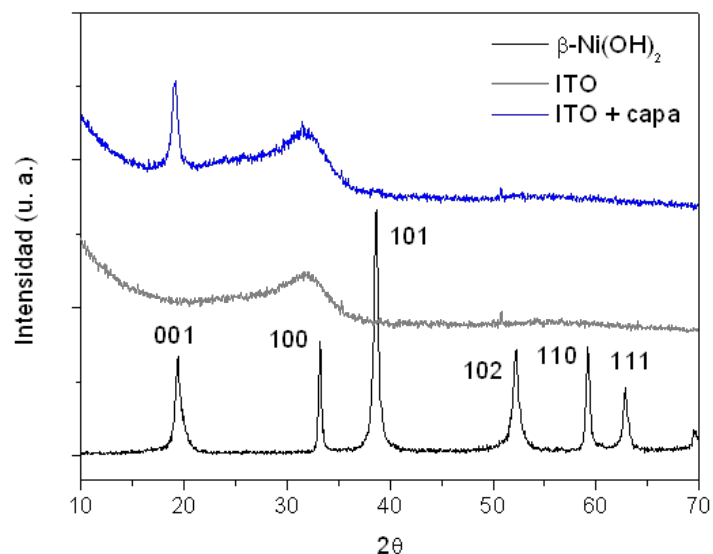


Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, un sustrato de ITO sin recubrir y la muestra ITO-2 con la capa ya depositada.

Como se puede observar en el difractograma, la curva que corresponde a la muestra ITO-2 (ITO + capa) presenta un pico bien definido a aproximadamente $2\theta = 19^\circ$ y un pico ancho y asimétrico centrado alrededor de $2\theta = 32^\circ$. Este segundo pico corresponde al sustrato de ITO, como se puede observar al compararlo con el difractograma realizado sobre un sustrato sin recubrir, mientras que el pico estrecho a $2\theta = 19^\circ$ corresponde al plano de difracción 001 de la fase beta del hidróxido de níquel. Como ya se explicó en el capítulo 4, la PVP es capaz de anclarse sobre la superficie de las partículas de hidróxido de níquel en crecimiento dando lugar a la obtención de partículas planas en lugar de las flores tridimensionales obtenidas en ausencia de aditivo (fig. 4.4). La ausencia del resto de los picos de difracción de este compuesto predice una alta ordenación de dichas partículas planas dentro del propio recubrimiento, hecho que se corrobora mediante la observación por microscopía electrónica de barrido de las figuras 7.3 y 7.4.

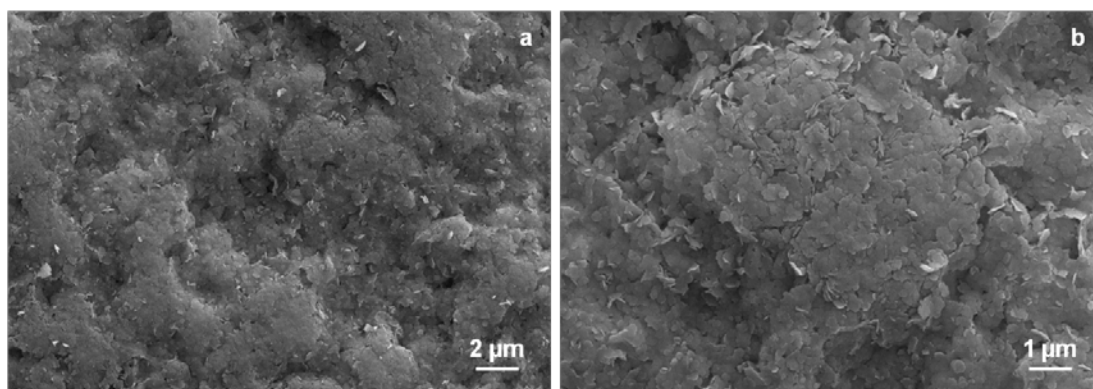


Figura 7.3. Micrografías FE-SEM de la superficie de la capa de la muestra ITO-1.

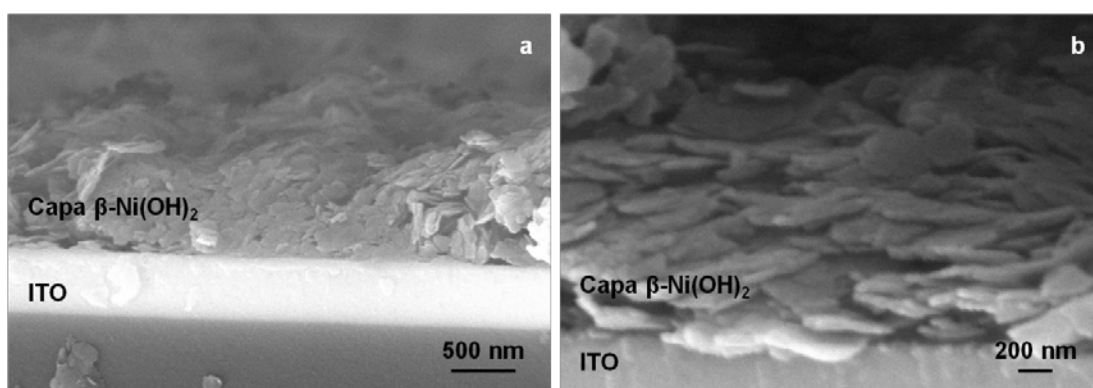


Figura 7.4. Micrografías FE-SEM del perfil de la capa de la muestra ITO-1.

En la figura 7.3 se pueden ver dos imágenes en las que se muestra la superficie del recubrimiento obtenido mediante EPD en la muestra ITO-1. Como se puede observar, la mayoría de las partículas se encuentran perfectamente orientadas de manera paralela al sustrato formando montículos a lo largo de toda la superficie. El tamaño de las partículas obtenidas es de unos 200-300 nm de diámetro, como ya se determinó en el capítulo 4 para las partículas obtenidas en presencia de PVP. En la figura 7.4, se muestran las imágenes de la sección transversal del recubrimiento, donde se puede observar cómo, efectivamente, las partículas se encuentran orientadas de manera paralela al sustrato y cómo se van apilando unas encima de otras formando capas mayores de 1 μm .

Sustratos de cobre:

En los casos en los que se han utilizado sustratos de cobre para la deposición electroforética, se ha empleado un medio orgánico, concretamente etanol, como medio de dispersión. Considerando que la conductividad iónica varía con la cantidad de agua presente en el medio de dispersión, las suspensiones se han preparado siguiendo una metodología diferente a la anterior. Además, los recubrimientos obtenidos sobre cobre han sido diseñados para su implantación en un sistema electroquímico por lo que es necesario añadir una fase conductora que permita llevar a cabo las medidas pertinentes. En este caso se ha utilizado polvo de negro de humo (CB) con un tamaño de partículas $< 100 \text{ nm}$ y una superficie específica de $275 \text{ m}^2/\text{g}$.

La preparación de las suspensiones se ha llevado a cabo de la siguiente manera:

- i) En primer lugar se ha realizado la síntesis en las mismas condiciones que se indican en la tabla 7.1, es decir, 200 ml de NH_3 2.0 mol/L, una concentración de Ni^{2+} de 0.65 mol/L, una relación molar $\text{Ni}^{2+}:\text{PVP}$ de 100:1, y aplicación de 30 minutos de ultrasonido. Una vez acabada la síntesis, se retira la cantidad necesaria para preparar una suspensión de 1 g/L para la deposición. Esta porción se deja sedimentar durante al menos 2 horas para posteriormente decantar las aguas madres y obtener la cantidad de polvo deseada con la menor cantidad de agua posible.
- ii) Por otro lado se prepara una suspensión de 1 g/L de carbón negro en etanol con un contenido del 0.5 % (p/p) de Igepal CA 630 (surfactante comercial de fórmula $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, Fluka, Estados Unidos)
- iii) Las suspensiones para la EPD se preparan mezclando la suspensiones anteriores en diferentes proporciones $\text{Ni(OH)}_2:\text{CB}$ (80:20 y 95:5).

Las condiciones de las suspensiones preparadas (volumen y concentración de la suspensión) se recogen en la tabla 7.3 junto con la conductividad iónica (σ) de la suspensión, la intensidad (I) y el campo eléctrico (E) aplicado y el tiempo de deposición (t). Las condiciones de EPD se ajustaron a las nuevas conductividades de las suspensiones preparadas. La figura 7.5 muestra sendas fotografías de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 7.3. Condiciones de las suspensiones para su deposición sobre sustratos de cobre.

Muestra	Volumen (ml)	Concentración (g/L)	Carga de las partículas	σ ($\mu\text{S/cm}$)	I (mA)	E (V/cm)	t (min)
Ni95CB5	30	1.0	+	219	10	8	10
Ni80CB20-1	30	1.0	+	249	10	10	10
Ni80CB20-2	30	1.0	+	249	10	10	30

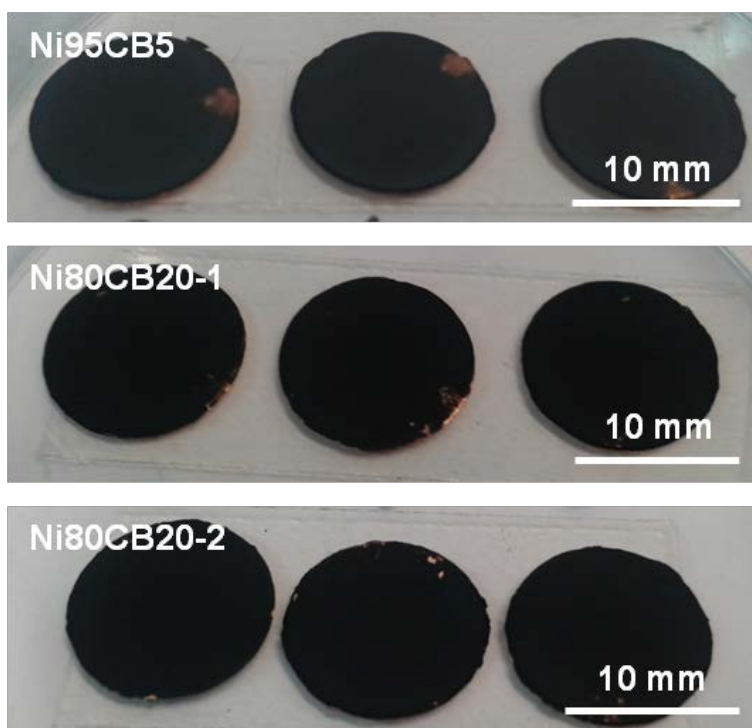


Figura 7.5. Imágenes de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de cobre.

Como se puede observar en la figura 7.5, los recubrimientos obtenidos bajo las condiciones recogidas en la tabla 7.3, son densos y muy homogéneos. Además, es

posible separar dichos recubrimientos de los sustratos para llevar a cabo su identificación mediante DRX, cosa que es imposible hacer cuando se usan sustratos de ITO. Las capas autosoportadas utilizadas para la caracterización por DRX tienen espesores de 110-130 μm . Su manipulación es una muestra de la alta densidad de empaquetamiento y su consistencia. Los difractogramas correspondientes a las muestras Ni95CB5 y Ni80CB20-1 se muestran en la figura 7.6.

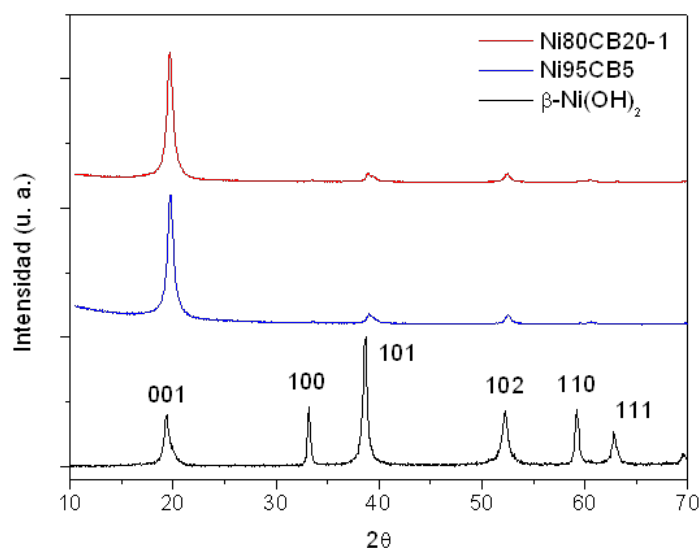


Figura 7.6. Difractogramas de rayos X de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ y de las muestras Ni80CB20-1 y Ni95CB5.

De nuevo se puede observar que los difractogramas correspondientes a los recubrimientos muestran un pico bien definido que corresponde al plano de difracción (001) del hidróxido de níquel. Además la ausencia de sustrato durante el registro de los difractogramas, permite diferenciar una serie de picos de muy baja intensidad correspondientes a la difracción de los planos (101) y (102). Este hecho, junto con la ausencia de picos para los planos con contribución nula del eje c (planos (100) y (110)) corrobora de nuevo la capacidad de ordenación de manera paralela al sustrato que poseen las partículas planas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ al ser sometidas

a la acción de un campo eléctrico. Las figuras 7.7 y 7.8 muestran diferentes micrografías FE-SEM de las muestras Ni80CB20-1 y Ni95CB5. La deposición electroforética en este caso se ha llevado a cabo sobre sustratos rectangulares de cobre, en lugar de redondos,.

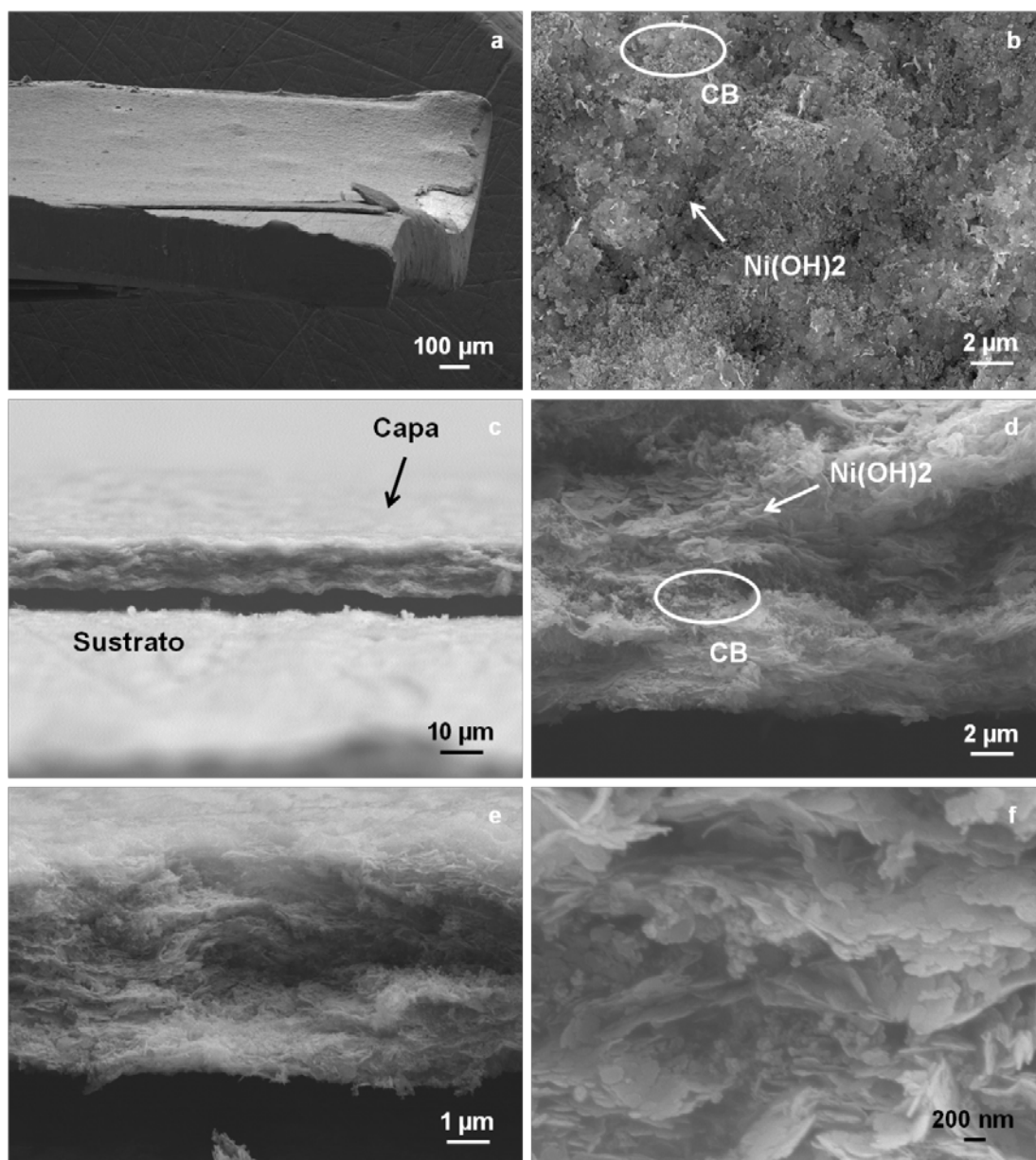


Figura 7.7. Imágenes FE-SEM de la muestra Ni80CB20-1. Vista general del sustrato con la capa a bajas magnificaciones (a), superficie del recubrimiento (b) y vistas transversales (c, d, e y f).

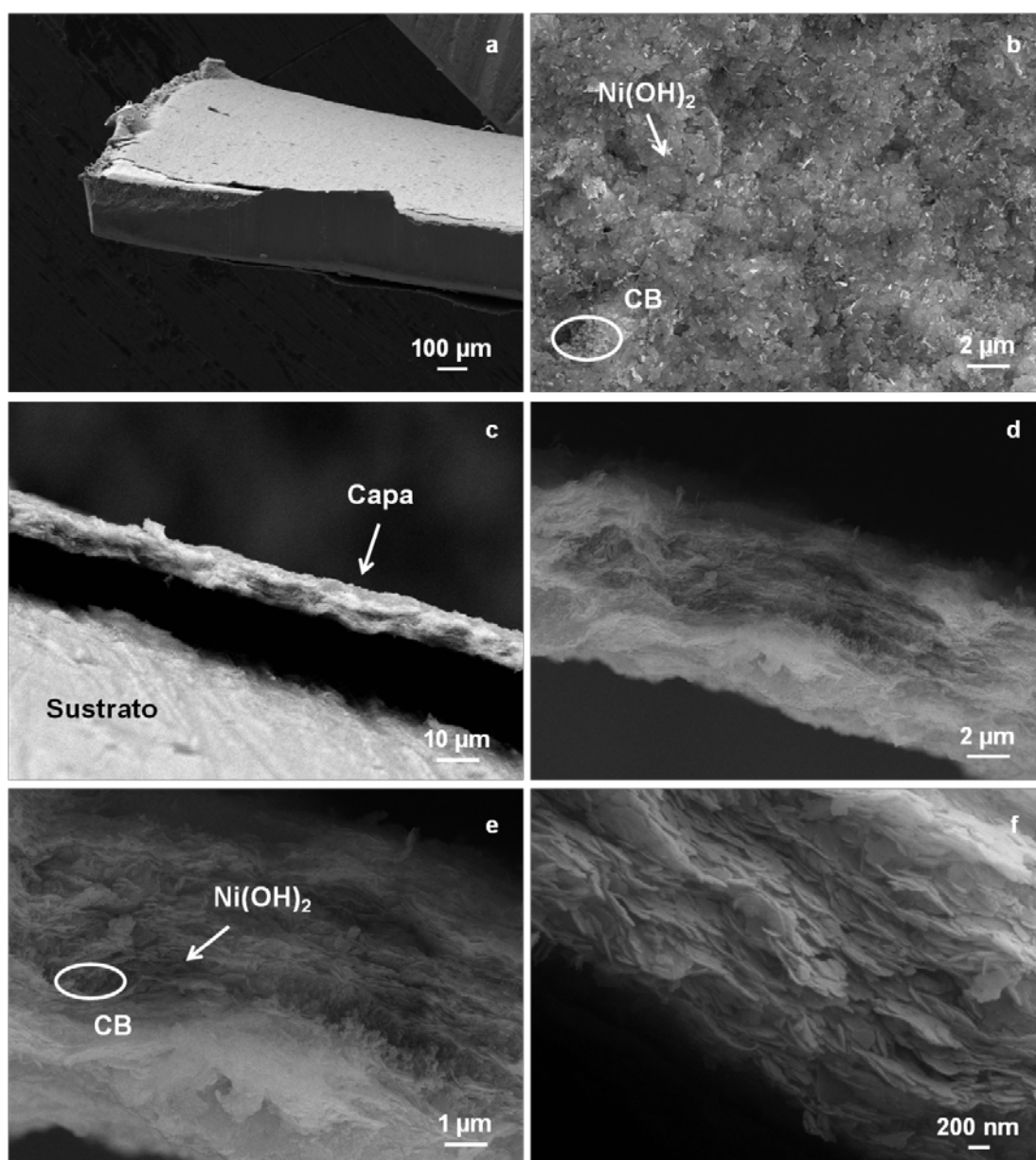


Figura 7.8. Imágenes FE-SEM de la muestra Ni95CB5. Vista general del sustrato con la capa a bajas magnificaciones (a), superficie del recubrimiento (b) y vistas transversales (c, d, e y f).

Las imágenes 7.7a y 7.8a corresponden a los sustratos de cobre con la capa depositada en la parte superior donde se puede apreciar una alta compactación de éstas y una gran homogeneidad a lo largo de toda la superficie del sustrato. Las imágenes 7.7b y 7.8b muestran la superficie de las capas donde se puede apreciar la presencia tanto de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como del carbón negro. En el caso de los cortes

transversales de las figuras 7.7c y 7.8c, se puede apreciar la capa desprendida del sustrato, lo que permite estimar el espesor del recubrimiento obtenido. Para la muestra Ni80CB20-1 este espesor es de unas 12 μm , y para la muestra Ni95CB5, este valor es ligeramente inferior a 10 μm . Las figuras 7.7 d-e y 7.8 d-e, corresponden también a la sección transversal de la capa pero a mayores aumentos. En ambos casos se puede apreciar una alta compactación de las partículas y se pueden distinguir los dos tipos de partículas empleadas en la preparación de las capas. Por último, las figuras 7.7f y 7.8f muestran dichas secciones transversales a mayores aumentos, lo que permite apreciar el alto grado de orientación de las partículas de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ y la compactación de las capas (mucho mayor para la muestra Ni95CB5 que para la muestra Ni80CB20-1).

Con el fin de validar el proceso de obtención de capas y poder evaluar sus propiedades como ánodos en un batería de Li, se ha estudiado la cinética del proceso en ambas composiciones. La figura 7.9 muestra la evolución de la masa normalizada por el área de deposición para las muestras con composición Ni80CB20 y Ni95CB5. Tal y como se observa en la gráfica, la cantidad de material depositado crece con el tiempo para ambas suspensiones. El incremento del depósito podría aproximarse según la ecuación exponencial propuesta por Sarkar y Nicholson en 1996 [119]

$$m(t) = m_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{ec. 7.1}$$

donde, m (g) es la masa depositada, m_0 (g) es la masa inicial en suspensión y τ (s) es la constante de tiempo, y se define como:

$$\tau = \frac{V}{f\mu SE} \quad \text{ec. 7.2.}$$

donde, V (cm^3) es el volumen de suspensión, f ($0 < f < 1$) el factor de deposición, μ (cm^2/Vs) la movilidad eletroforética, S (cm^2) la superficie de deposición y E (V) el

campo eléctrico. El factor de deposición, f , cuantifica la posibilidad de que cada partícula que alcance el electrodo pueda depositarse, y físicamente es el ratio entre el valor experimental de la masa depositada y su valor teórico para cada tiempo, t , calculado a partir de los parámetros electrocinéticos y eléctricos del ensayo.

Como se puede ver en la figura 7.9, la cinética es más rápida cuanto mayor es el contenido de carbón negro en la suspensión, llegándose a depositar, tras 3.600 s, un 50% y un 60% del polvo inicial presente en las suspensiones de composición Ni95CB5 y Ni80CB20, respectivamente. Las micrografías de las figuras 7.7 y 7.8 corresponden a las capas obtenidas tras 10 min de EPD a partir de las suspensiones de composición Ni80CB20 y Ni95CB5. En base a estas micrografías podemos afirmar que las películas de composición Ni80CB20 y Ni95CB5, con un peso de 0.20 y 0.17 mg/cm^2 , tienen espesores de 12 y 10 μm , respectivamente. Extrapolando los valores de espesor, para las suspensiones de composición Ni80CB20, pasados 600 s se obtendrían espesores de 75 μm , y tras 3.600 s de EPD, se llegaría a espesores de 175 μm . De la misma forma para la composición Ni95CB5, se alcanzarían espesores de 55 μm a los 600 s, y de 140 μm a los 3600 s.

Una vez estudiada la cinética, se ha realizado un estudio sobre la reproducibilidad y el rendimiento de ambos sistemas. Para ello se han considerado los valores de los diferentes parámetros del proceso que se recogen en las tablas 7.4 y 7.5. La tabla 7.4 resume los parámetros fijados al inicio de cada ensayo, mientras que la tabla 7.5 resume los parámetros que varían en cada test, durante el tiempo de EPD, y los parámetros calculados para cada prueba, como la constante de tiempo y el factor de deposición. Baste recordar que en estos ensayos se ha utilizado una suspensión fresca para cada tiempo de EPD.

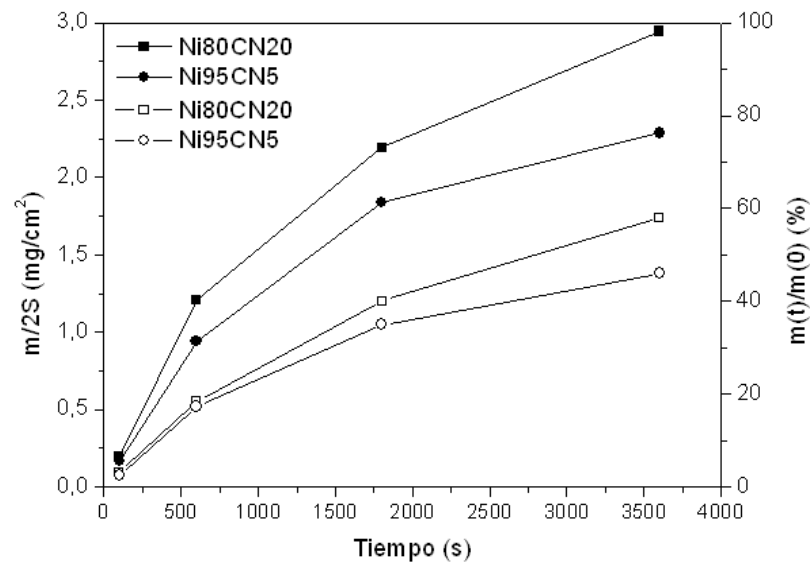


Figura 7.9. Evolución de la cinética de las suspensiones de composición Ni80CB20 y Ni95CB5, donde se representa la masa depositada por área (eje de la izquierda) y el porcentaje de masa depositada respecto a la masa total en suspensión (eje de la derecha).

Tabla 7.4. Resumen de las condiciones pre-fijadas de los ensayos de EPD

	Ni80CN20	Ni95CN5
Volumen por ensayo, V (ml)	30	30
Masa inicial, m ₀ (g)	0.03	0.03
Intensidad de corriente, I (A)	10	10
Distancia entre electrodos, L (cm)	2	2
Movilidad electroforética, μ (cm ² /Vs)	0.082·10 ⁻⁴	0.015·10 ⁻⁴
Conductividad, σ (t=0) (μS/cm)	249	219
pH (t=0)	8.3	8.2

Tabla 7.5. Resumen del valor de las variables que definen la evolución de los ensayos de EPD

Muestra	t (s)	m (mg)	S (cm ²)	E (t=0) (V/cm)	$\sigma(t=0)/\sigma(t=t)$	ΔpH	$\tau(t=0)$ (s)	f
Ni80CN20	100	0,960	4,84	10,29	1,01	-0,3	4080	1,32
	600	5,495	4,54	10,36	1,06	-0,5	4320	1,41
	1800	12,010	5,48	10,04	1,08	-1,1	3690	1,04
	3600	17,370	5,90	8,52	1,14	-3,0	4040	0,98
Valores promedio							4033	1,19
Ni95CN5	100	0,750	4,55	8,38	1	-0,3	960	0,25
	600	5,180	5,51	8,08	1,04	-0,4	820	0,33
	1800	10,495	5,70	7,66	1,06	-0,8	840	0,40
	3600	13,800	6,03	7,92	1,10	-2,9	765	0,46
Valores promedio							845	0,36

Se han calculado las aproximaciones teóricas para cada suspensión, dándole el valor 1 al factor de deposición, y tomando el valor promedio de la constante de tiempo para cada suspensión, τ (ecuación 2), a partir de los datos recogidos en la tabla 7.4 y 7.5. De la misma forma se ha calculado la aproximación experimental, utilizando el factor de deposición calculado a partir de los datos teóricos y las medidas experimentales de masa depositada (tabla 7.5). En la figura 7.10 se ha dibujado en color negro las curvas que corresponden a la suspensión Ni95CB5, y en gris las que corresponden a la suspensión Ni80CB20. Para ambas suspensiones se han dibujado los datos experimentales de la cinética, así como la aproximación teórica y la aproximación experimental considerando las constantes de tiempo promedio (845s y 4033 s respectivamente) en ambos casos, y los factores de deposición promedio, en el caso de la aproximación experimental (0.36% y 1.19% respectivamente).

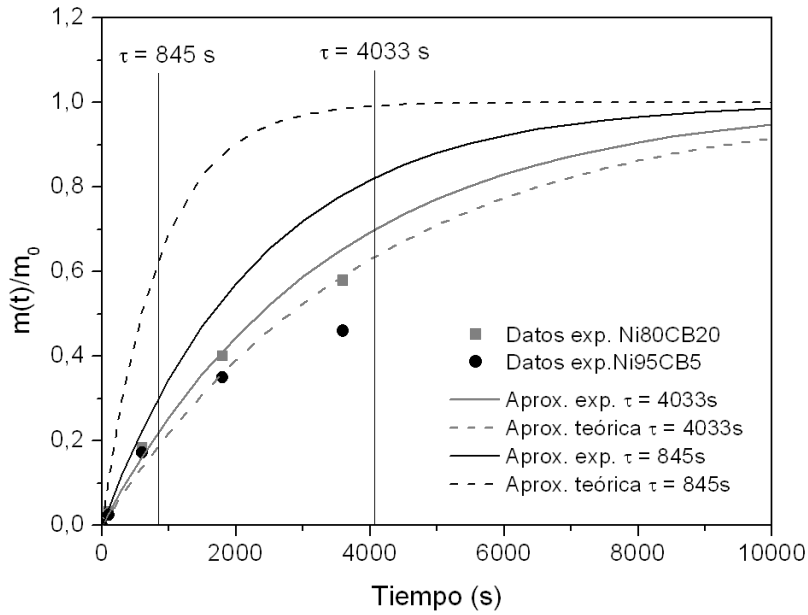


Figura 7.10. Aproximaciones teóricas y experimentales de las cinéticas de las suspensiones de composición Ni80CB20 y Ni95CB5, donde se han considerado las constantes de tiempo promedio calculadas para cada composición, y en el caso de las aproximaciones experimentales, los factores de deposición de cada sistema. En la gráfica también se representan los resultados de la masa depositada normalizada a la masa inicial de polvo en suspensión para cada composición.

La cinética de los sistemas determina el crecimiento de la capa depositada por EPD en función del tiempo. En la tabla 7.4 se han resumido los valores de la movilidad electroforética de las suspensiones Ni95CB5 y Ni80CB20, y los campos eléctricos aplicados durante el ensayo. En base a estos parámetros se ha calculado la movilidad electroforética de las partículas en suspensión, según la fórmula:

$$v = \mu E \quad \text{ec. 7.3}$$

siendo, v (cm^2/s), la velocidad electroforética, μ (cm^2/Vs), la movilidad electroforética, y el E (V/cm), el campo eléctrico aplicado. Los valores calculados son $0,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Ni95CB5 y $0,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Ni95CB5. De acuerdo con estos datos, en el gráfico de la figura 7.10 se observa como las constantes de

tiempo determinan la cinética teórica de la suspensión (líneas discontinuas). Para la suspensión Ni95CB5, la aproximación teórica de la cinética (línea discontinua negra) muestra el punto de inflexión del crecimiento del depósito para tiempos menores que en el caso de la suspensión Ni80CB20 (línea discontinua gris). Por ello, teóricamente, esta suspensión tiene un rendimiento mucho mayor, depositándose el 90% del polvo en suspensión a los 1.800 s de ensayo. Por el contrario, la suspensión Ni80CB20 tiene una constante de tiempo promedio mayor, y por tanto un rendimiento menor, y se necesitaría un ensayo de 8.000 s para depositar el 90% del polvo suspendido. Esto podría deberse a que los valores de las constantes de tiempo varían de diferente forma en ambos sistemas. Como se observa en la tabla 7.5, las constantes de tiempo de las suspensiones Ni80CB20 son del orden de 4.000 ± 250 s, es decir que pequeñas variaciones experimentales en el montaje de la celda electroforética provocan la variación del tiempo de deposición en un $\pm 6\%$. Sin embargo, las constantes de tiempo de los ensayos de la suspensión Ni95CB5 varían en el orden de los 845 ± 115 , lo que supone una variación proporcional de un $\pm 13\%$, más del doble que en el caso de la suspensión Ni80CB20. De este modo, el resultado del ensayo depende en mayor medida del montaje experimental de la celda electroforética. La gráfica de la figura 7.11 muestra las aproximaciones teóricas para la mayor y la menor constante de tiempo medida para Ni95CB5 (líneas discontinuas). Como puede observarse en la gráfica, la variación de la constante de tiempo, debido a la variabilidad del montaje de la celda electroforética, puede despreciarse frente al efecto que provoca el factor de deposición (línea continua).

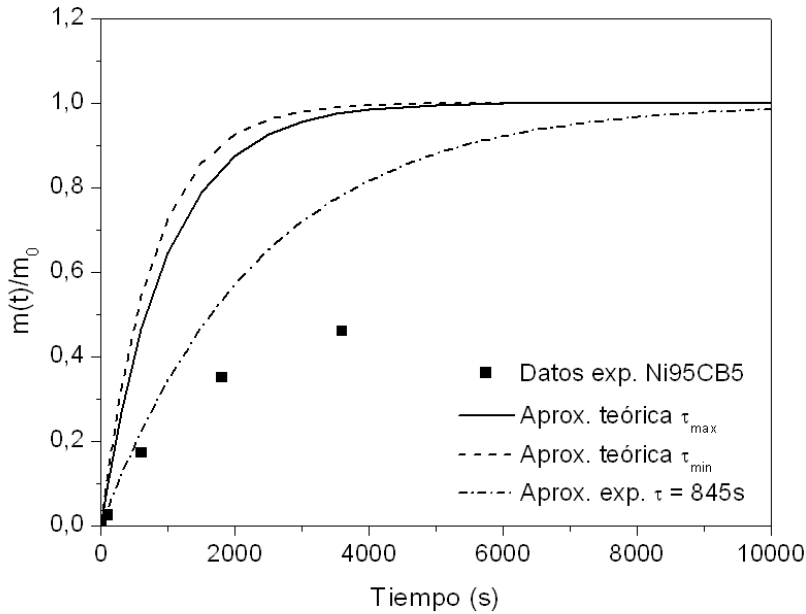


Figura 7.11. Aproximaciones teóricas y experimentales de la cinética de la suspensión de composición Ni95CB5, donde se han considerado las constantes de tiempo máxima y mínima calculadas para esta composición, y en el caso de la aproximación experimental, la constante de tiempo promedio y el factor de deposición del sistema. En la gráfica también se representan los resultados de la masa depositada normalizada a la masa inicial de polvo en suspensión.

En efecto, otro dato a considerar (fig. 7.10) es que el peso de las capas obtenidas a partir de las suspensiones Ni95CB5, se ajusta con menor rigor que el de las suspensiones Ni80CB20, a la aproximación experimental calculada a partir de valores promedio de la constante de tiempo y el factor de deposición. El análisis experimental resumido en las tablas 7.4 y 7.5 muestra que el factor de deposición promedio de la suspensión Ni95CB5 es mucho menor que el de la suspensión Ni80CB20 (0.36 frente a 1.19). Debido a ello, las aproximaciones de la cinética calculadas considerando los factores de deposición se aproximan entre sí (fig. 7.10). El rendimiento de la suspensión Ni95CB5 baja considerablemente necesiéndose, según la aproximación experimental, 5.500 s para depositar el 90% del polvo en suspensión. Por lo que podría considerarse que el bajo factor de

deposición de la suspensión hace cambiar de forma drástica los resultados esperados a partir de los parámetros electrocinéticos y eléctricos ajustados para el ensayo.

Al igual que se ha hecho con las constantes de tiempo, se han calculado los errores relativos a la variación de los factores de deposición con la EPD en cada ensayo. En este caso hay que tener en cuenta que el factor de deposición de las suspensiones Ni95CB5 aumenta con el tiempo de deposición, como muestra la figura 7.12, mientras que el factor de deposición de la suspensión Ni80CB20 disminuye. Aunque las variaciones absolutas pueden ser consideradas despreciables en ambos casos, las variaciones relativas en la suspensión Ni95CB5 son mucho mayores de lo esperado. La variación proporcional del factor de deposición para las suspensiones Ni95CB5 es del $\pm 30\%$, mientras que para Ni80CB20 es del $\pm 18\%$.

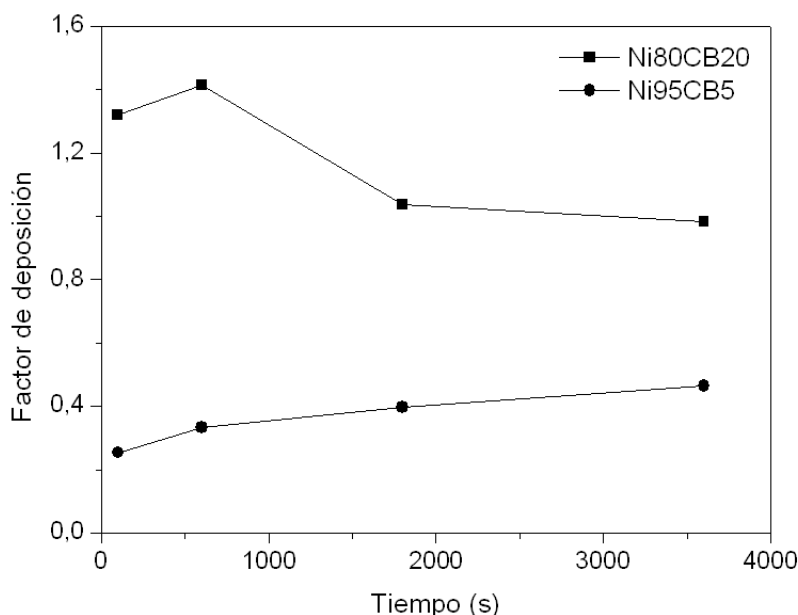


Figura 7.12. Variación del factor de deposición con el tiempo de deposición para cada composición

En el caso de la suspensión de composición Ni80CB20, la deceleración de la cinética es evidente en la representación de los resultados experimentales frente a las aproximaciones (representados de forma aislada en la figura 7.13). Por lo que podemos considerar depreciable el error experimental del $\pm 6\%$ que cometemos al montar la celda electroforética, y podemos suponer que las variaciones que sufre la suspensión no afectan en gran medida al desarrollo del ensayo. En este tipo de sistemas puede llegarse a depositar la práctica totalidad del polvo en suspensión.

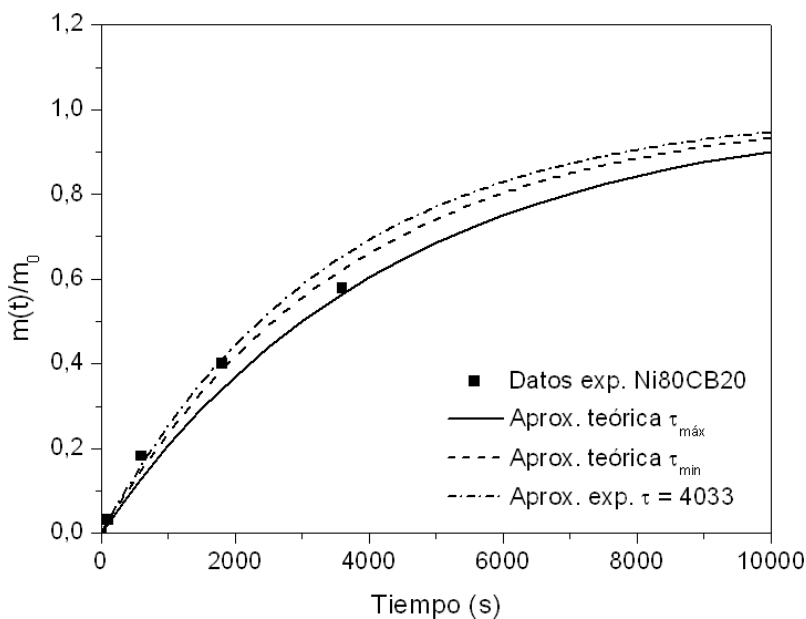


Figura 7.13. Aproximaciones teóricas y experimentales de la cinética de la suspensión de composición Ni80CB20, donde se han considerado las constantes de tiempo máxima y mínima calculadas para esta composición, y en el caso de la aproximación experimental, la constante de tiempo promedio y el factor de deposición del sistema. En la gráfica también se representan los resultados de la masa depositada normalizada a la masa inicial de polvo en suspensión.

Sin embargo, no ocurre lo mismo con la suspensión Ni95CB5. Teniendo en cuenta que los errores experimentales al montar la celda, aunque mayores que en el caso anterior, son también despreciables, la aceleración de la cinética no es evidente en

la evolución del peso de las capas. De hecho, la evolución del depósito no se ajusta a la aproximación realizada con el modelo de la ecuación (1). En la figura 7.14 se muestran diferentes aproximaciones calculadas variando las constantes de tiempo del sistema (de 845 s a 2000 s). En la gráfica se observa como la variación de la constante de tiempo ajusta la evolución del peso de las muestras. De las variables consideradas en el cálculo de la constante de tiempo (ecuación 2) sólo la movilidad electroforética varía durante el ensayo de EPD, por lo que se puede decir que en este sistema la variación de la movilidad electroforética de las partículas durante el propio ensayo es la consecuencia del bajo rendimiento del proceso. En este sistema nunca se llegaría a depositar todo el polvo en suspensión.

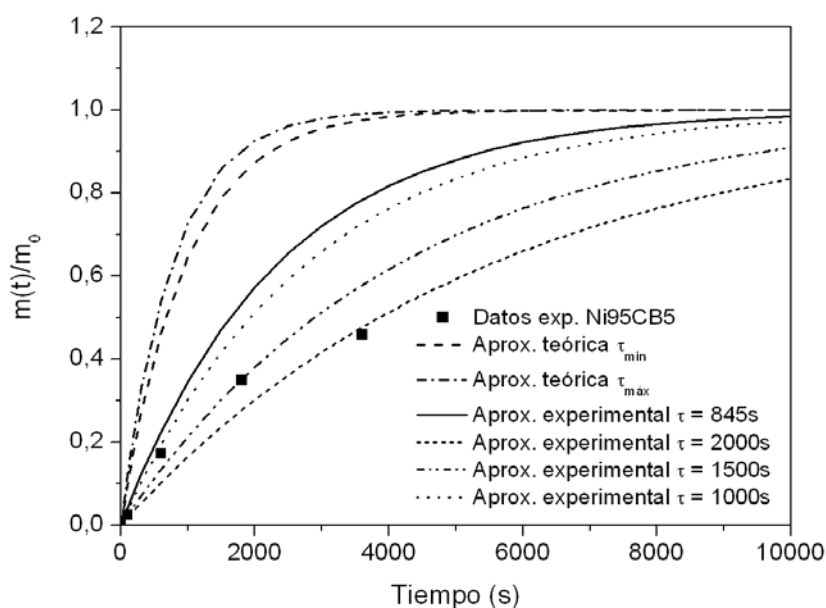


Figura 7.14. Aproximaciones teóricas y experimentales de la cinética de la suspensión de composición Ni95CB5, donde se han considerado las constantes de tiempo máxima y mínima calculadas para esta composición, y en el caso de la aproximación experimental, el factor de deposición del sistema y las constantes de tiempo promedio, 1000s, 1500s y 2000s. En la gráfica también se representan los resultados de la masa depositada normalizada a la masa inicial de polvo en suspensión.

Una vez caracterizados los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de cobre y la cinética del proceso, se han llevado a cabo medidas electroquímicas en baterías de Li, de acuerdo a los ensayos publicados por Li et al. [71]. Para dichas medidas se ha utilizado la composición Ni80CB20 ya que este sistema ofrece una mayor reproducibilidad y un mayor rango de espesores de trabajo.

La figura 7.15 muestra las curvas de carga-descarga de las baterías de litio utilizando como electrodo las capas de composición Ni80CB20-1, con un espesor de aproximadamente 75 μm , y la figura 7.16 muestra las capacidades de carga y descarga frente al número de ciclos de las mismas.

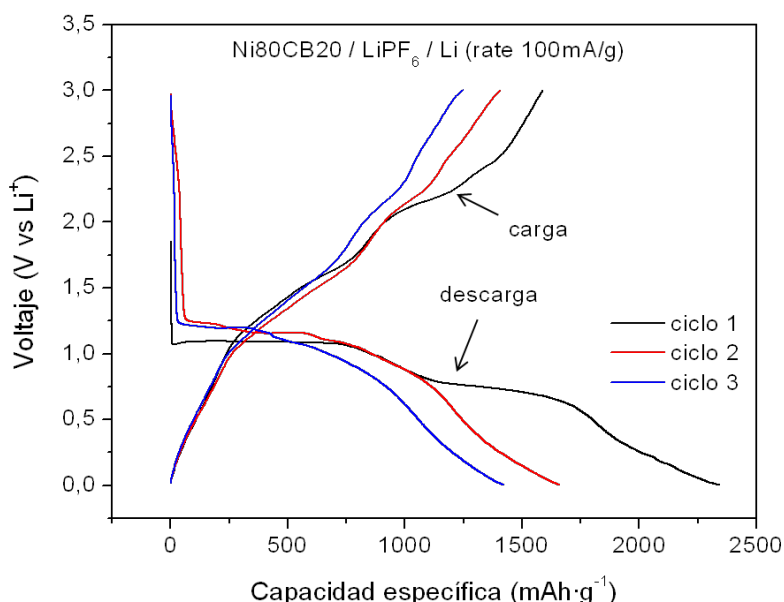


Figura 7.15. Curvas de carga-descarga de las baterías de litio utilizando como electrodo las capas de composición Ni80CB20.

De acuerdo a la primera curva de descarga de la figura 7.15, el voltaje decae rápidamente hasta valores de 1,0 V, donde permanece estable hasta valores de capacidad específica cercanos a los 740 mAh/g , para después seguir bajando gradualmente hasta el valor final de 1,0 mV. En esta curva se pueden apreciar claramente dos zonas en las que el voltaje se mantiene constante, lo que sugiere

que la inserción de litio en el electrodo de composición Ni80CB20 se produce en dos etapas. La primera, en el rango de capacidad 0-740 mAh/g a aproximadamente 1.0 V, y la segunda entre 1150-1600 mAh/g de capacidad a 0.67 V.

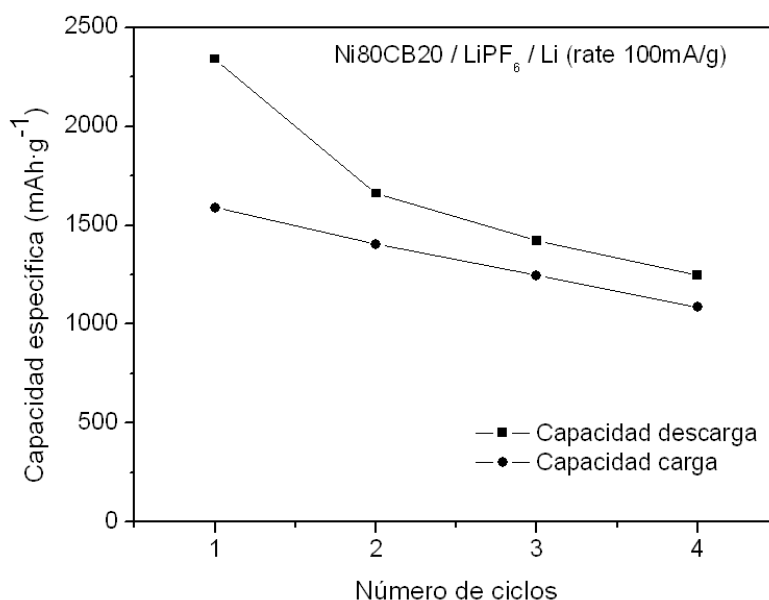


Figura 7.16. Capacidades de carga y descarga frente al número de ciclos de los electrodos de composición Ni80CB20 en las baterías de litio.

La capacidad de descarga en el primer ciclo es de 2340 mAh/g y decae hasta 1660 mAh/g en el segundo ciclo, lo que supone una pérdida del 30%, y hasta 1420 mAh/g en el tercero, que equivale a una pérdida total del 39 %. Los valores de capacidad alcanzados en el primer ciclo de carga-descarga con los depósitos de Ni80CB20 son superiores, en un 66 %, a los publicados por Li *et al.*, y las pérdidas producidas durante los cuatro primeros ciclos (fig. 7.16) son comparables a las publicadas por estos autores. Es necesario realizar un mayor número de ciclos para poder determinar la capacidad de descarga final que se alcanza con nuestros depósitos pero las medidas preliminares son muy prometedoras.

Conclusiones

A lo largo del desarrollo experimental de la tesis doctoral se han establecido sendas rutas de síntesis de los polimorfos α - Ni(OH)₂ y β - Ni(OH)₂. Se ha logrado por primera vez aislar la fase α - Ni(OH)₂ por precipitación espontánea a partir de un disolución saturada de complejos amoniacales de Ni²⁺, sin y con aplicación de US (patente solicitada en 2011). Este proceso de síntesis presenta considerables ventajas, entre las que se encuentra la corta duración de la síntesis y la pureza del polvo producido. La obtención de un polvo puro de α - Ni(OH)₂ nos ha permitido: (1) medir de forma reproducible, y publicar, el band gap del α - Ni(OH)₂ igual a 4.00 eV, y (2) determinar que la turboestraticidad de la fase alfa es consecuencia de la incorporación de los iones nitrato en el espacio interlaminar de la estructura.

Por otro lado, la síntesis asistida por US de la α - Ni(OH)₂ nos ha permitido obtener el menor ratio de tamaños cristal/partícula descrito en la bibliografía: Dicho ratio tiene un valor de 0.005, y es el mismo para las partículas sintetizadas con y sin US. La disrupción mecánica producida por el US, no solo facilita la dispersión de los núcleos y la formación homogénea de estructuras 0D, 2D y 3D de menor tamaño, sino que además provoca el confinamiento espacial de la red cristalina, y la aparición de defectos de apilamiento y alineación durante el crecimiento de los estructura policristalina. Por un lado, bajo la influencia del US, se alcanza una mayor dispersión de los puntos de nucleación, que al ser más numerosos originan partículas de menor tamaño, obteniéndose nanoestructuras 3D de 400 nm, frente a los 800 nm de la partículas sintetizadas sin US. Simultáneamente, la perturbación mecánica propicia el crecimiento de una estructura cristalina confinada en una secuencia de nanodominios de 2-3 nm. Esto también repercute en la morfología y tamaño de los agregados 2D y 3D, pero es también un factor determinante del

hábito de apilamiento y alineación en la estructura cristalina. Sin embargo, aún formándose una estructura más defectuosa, íntimamente la red cristalina de la fase turboestrática presenta una menor distorsión, una distancia interplanar menor y un bandgap ligeramente inferior al medido para las partículas sintetizadas sin US.

Las rutas propuestas para sintetizar α -Ni(OH)₂ (con y sin US) permiten obtener dos polvos de igual composición con características cristalográficas y morfológicas radicalmente diferentes, sin necesidad de utilizar modificadores orgánicos, ni intercalar otro tipo de cationes diferentes del Ni²⁺. Esto nos permitirá en un futuro inmediato determinar las propiedades electroquímicas de este compuesto, estrictamente en función de sus propiedades morfológicas y cristalográficas.

Contrariamente al proceso propuesto para la obtención de α -Ni(OH)₂, un proceso instantáneo basado en la precipitación del α -Ni(OH)₂ en inequilibrio, el polimorfo estable β -Ni(OH)₂ se ha obtenido por desgasificación del medio de reacción mediante aplicación de US o mediante tratamiento térmico. Aún siendo un proceso en equilibrio, y de mayor duración, lo observado en cuanto a la morfología y la cristalografía de los polvos obtenidos corroboran los resultados presentados en la síntesis de α -Ni(OH)₂. Al aplicar US, el tamaño de las nanoestructuras 3D en forma de flor de β -Ni(OH)₂ disminuye un orden de magnitud (de 0.8 a 8 μ m). Las estructuras 2D o pétalos tienen un espesor en el orden de los 50 nm, resultado de la agregación en dos direcciones de nanopartículas del mismo tamaño. La cristalografía de este polimorfo igualmente varía al aplicar US, disminuyendo tanto el tamaño de cristal hasta 13 nm, como la distancia interplanar a valores < 4.60. Sin embargo, al contrario de lo que ocurre con la fase alfa, el polimorfo β -Ni(OH)₂ presenta un apilamiento ordenado, como corresponde a una reacción de precipitación en equilibrio.

De igual forma que en el caso anterior se han sintetizado polvos de α -Ni(OH)₂ con diferente morfología y cristalografía sin usar modificadores orgánicos ni dopar la estructura con cationes de diferente naturaleza. Los ratios de tamaño cristal/partícula en este polimorfo son diferentes, pasando de 0.002 sin US a 0.016 con US. Estos resultados nos permitirán abordar la caracterización electroquímica del β -Ni(OH)₂ en función de sus propiedades estructurales.

En la síntesis de ambos polimorfos se ha estudiado y establecido la influencia de los parámetros del proceso de US. En el caso del polimorfo α -Ni(OH)₂ se ha estudiado la variación de la morfología de la nanoestructura 3D en función de la concentración de amoníaco, el volumen de solución precursora y la amplitud de la señal de US: los resultados obtenidos corroboran todo lo expuesto anteriormente. Para cuantificar el efecto del US sobre la nanoestructura 3D de α -Ni(OH)₂, se ha propuesto un nuevo parámetro de control, o parámetro Z, que determina la potencia por área que experimenta un mol de complejo en disolución.

En la síntesis del polimorfo β -Ni(OH)₂, además de la concentración de amoníaco, se han estudiado los parámetros que contribuyen a desplazar el equilibrio en la reacción de síntesis, como la temperatura y flujo de aire. Como resultado de este estudio puede concluirse que, las condiciones bajo las que se aplica el US afectan al tamaño de cristal y de la nanoestructura 3D, tanto en cuanto favorecen la desgasificación de la mezcla precursora. Por tanto favorecen el crecimiento rápido de la estructura cristalina, a partir de la nucleación homogénea característica de la síntesis por US. Sin embargo, la distancia interplanar de la red cristalina es consecuencia de la intensidad de US aplicada, mientras que la morfología floral y el rendimiento de la reacción dependen de la cantidad de complejante añadido a la reacción.

Se ha hecho un exhaustivo estudio experimental sobre la influencia de modificadores superficiales en las nanoestructuras 3D del polimorfo β -Ni(OH)₂. La adición de modificadores tiene efecto, tanto sobre la morfología como sobre la cristalografía de la nanoestructura. Los resultados de este estudio han permitido describir la evolución de la estructura cristalina en función de los mecanismos de interacción de los diferentes grupos funcionales con el ión Ni²⁺ y el ión complejo hexaamin níquel (II), [Ni(NH₃)₆]²⁺. Así los grupos carboxílicos compiten con los iones amonio en la formación de un ión complejo estable que inhibe la precipitación del hidróxido. El tamaño de la cadena y la presencia de otros grupos dirimen no solo la morfología, sino el polimorfo resultante. El empleo de aditivos con grupos nitrogenados (especialmente poliaminas y pirolidonas) propicia la síntesis del polimorfo β -Ni(OH)₂ con morfología plana y, menor tamaño de cristal y una distancia interlaminar ligeramente mayor.

Se han ajustado la concentración de aditivo para obtener polvos β -Ni(OH)₂ y α -Ni(OH)₂ modificados, con superficie específica > 50 cm²/g y rendimientos entre el 67% y el 70%. El uso de PVP propicia la obtención de partículas en forma de placa, agregados 2D de nanopartículas de aproximadamente 50 nm, de 200 nm de diámetro y espesor por debajo de los 10 nm, un tamaño de cristal de 10 nm y distancias interplanares >4.65 nm. Utilizando GLY se obtienen partículas de características similares pero con un rendimiento menor (44%). Ajustando el contenido en PAA se obtienen también partículas en forma de placa con un rendimiento del 52%, de características cristalográficas similares, pero de mayor tamaño: diámetros > 20nm y espesores de 20 nm.

Durante la síntesis con CIT, el complejo formado por el CIT, el agua y el Ni²⁺, es lo suficientemente pequeño para quedar retenido en la estructura del hidróxido, alterando su apilamiento y favorece la estabilización del polimorfo α -Ni(OH)₂. A

partir de esta síntesis se obtienen partículas de α -Ni(OH)₂ de baja cristalinidad, con geometría irregular de 100-200 nm y doble bandgap a 4.0 y 4.4 eV.

Por último, se ha sintetizado partículas de Ni metálico nanométrico por reducción del catión Ni²⁺ con hidracina (N₂H₄) en etanol, con una relación molar respecto al catión, muy superior a la descrita en la bibliografía. El uso de PVP como modificador superficial ha permitido un exhaustivo control del tamaño, y la obtención de partículas con una distribución de tamaño muy estrecha y un tamaño medio de 150 nm.

En cuanto al estudio de compactación por técnicas coloidales de la estructuras 3D de los polimorfos α - Ni(OH)₂ y β - Ni(OH)₂, se han preparado y secado nanoestructuras obtenidas mediante la aplicación de US . Se ha estudiado su comportamiento superficial y su dispersión y estabilización en medio acuoso por adición de un poliacrilato. En el punto de máxima estabilidad se han obtenido distribuciones de tamaño de partículas por DLS coincidentes con las medidas por MEB, por lo que se han preparado suspensiones compuestas Al₂O₃/Ni(OH)₂ utilizando las partículas de menor tamaño, las del polimorfo α - Ni(OH)₂. La calcinación del polvo de α - Ni(OH)₂ sintetizado, a 450°C-30 min en aire y atmosfera reductora, propicia la pérdida de la morfología floral. Tras el Tratamiento térmico se obtienen partículas de NiO y Ni, respectivamente, con un tamaño de 30-50 nm en aglomerados de 200-400 nm, mostrando las partículas de NiO una distribución de tamaño más estrecha que las de Ni.

A modo de referencia, se ha optimizado las condiciones de preparación y colaje en molde poroso, de una suspensión con un 30% en volumen de contenido en sólidos y un 2% en volumen de contenido final en Ni, procediéndose a la sinterización en atmosfera reductora de los materiales conformados. Se han propuesto rutas alternativas, eliminando las etapas de secado y, de secado y lavado de polvo,

respectivamente. El objetivo de este trabajo ha sido validar el método de optimización y preparación de suspensiones en el medio de reacción, en condiciones adversas de estabilidad, debido a la elevada concentración catiónica del medio de dispersión. Tras la sinterización los materiales obtenidos por todas estas rutas presentan densidades en verde del 45 % al 60 %, siendo la de mayor densidad en verde las de la ruta convencional, es decir, partiendo del polvo seco. En todas las rutas se obtienen materiales con una elevada dispersión de Ni metálico en la matriz de Al_2O_3 .

Por último, se han conformado capas de β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por deposición electroforética. En este caso se ha seleccionado una nanoestructura 2D de β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en forma de placa sintetizada utilizando PVP como modificador en relación molar 100 con el complejo de Ni. La partícula tiene un elevado factor de forma (10), un espesor de aproximadamente 20 nm y un diámetro de 200 nm. De igual forma que en las rutas anteriores, las partículas sintéticas se han estabilizado en el medio de post-reacción, y se han depositado sobre electrodos de ITO, obteniéndose estructuras fuertemente orientadas, en las que la máxima dimensión de la placa descansa sobre la superficie del electrodo de trabajo. Esta fuerte orientación se reproduce al preparar recubrimientos de β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para evaluar sus propiedades como ánodos de baterías de Li en pilas botón. En este caso se han preparado suspensiones en etanol con una concentración en sólidos de 1g/L, y una composición del sólidos en volumen de 80 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / 20 Carbon Black, depositándose sobre sustratos de cobre metálico. La orientación de las placas en el recubrimiento ha arrojado resultados prometedores, ya que estas capas presentan capacidades superiores a la teórica y las capacidades tanto de carga como de descarga presentan valores elevados, superiores a 2000 mAh/g (descarga) y a 1500mAh/g (carga).

Referencias

1. Han, X., et al., *Morphology and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide prepared by supersonic coordination-precipitation method*. Optical Materials, 2003. **23**(1-2): p. 465-470.
2. Liu, X. and L. Yu, *Influence of nanosized Ni(OH)₂ addition on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrode*. Journal of Power Sources, 2004. **128**(2): p. 326-330.
3. Kiani, M.A., M.F. Mousavi, and S. Ghasemi, *Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of b-Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(17): p. 5794-5800.
4. Palacin, M.R., *Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(9): p. 2565-2575.
5. Wang, H., et al., *Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(21): p. 7472-7477.
6. Sakai, G., M. Miyazaki, and T. Kijima, *Synthesis of b-Ni (OH)₂ hexagonal plates and electrochemical behavior as a positive electrode material*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(8): p. A932-A939.
7. Sekino, T., et al., *Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(5): p. 1139-1148.
8. Cabanas-Polo, S., et al., *Ni-NiO composites obtained by controlled oxidation of green compacts*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 172-179.
9. Tuan, W.-H., J.-R. Chen, and T.-J. Yang, *Minimum amount of nano-sized nickel particles to enhance the strength of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(16): p. 4705-4709.
10. Moya, J.S., S. Lopez-Esteban, and C. Pecharroman, *The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(7): p. 1017-1090.
11. Boschloo, G. and A. Hagfeldt, *Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(15): p. 3039-3044.

12. Marcopoulos, T. and M. Economou, *Theophrastite, Ni(OH)₂, a New Mineral from Northern Greece*. American Mineralogist, 1981. **66**(9-10): p. 1020-1021.
13. Delahaye-Vidal, A. and M. Figlarz, *Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II. Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling*. Journal of Applied Electrochemistry, 1987. **17**(3): p. 589-599.
14. Jeevanandam, P., Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Synthesis of nanosized alpha-nickel hydroxide by a sonochemical method*. Nano Letters, 2001. **1**(5): p. 263-266.
15. Mavis, B. and M. Akinc, *Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: Structural stability and electrochemistry*. Journal of Power Sources, 2004. **134**(2): p. 308-317.
16. Xu, L., et al., *3D flowerlike alpha-nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(1): p. 308-316.
17. Nethravathi, C., et al., *Exfoliation of β -hydroxides of nickel and cobalt in water*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **345**(1): p. 109-115.
18. Cheng, M.-Y. and B.-J. Hwang, *Control of uniform nanostructured β -Ni(OH)₂ with self-assembly sodium dodecyl sulfate templates*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **337**(1): p. 265-271.
19. Vidotti, M., R.P. Salvador, and S.I.C. de Torresi, *Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(1): p. 35-40.
20. Liu, C. and Y. Li, *Synthesis and characterization of amorphous γ -nickel hydroxide*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **478**(1-2): p. 415-418.
21. Bernard, M.C., et al., *Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂*. Journal of Power Sources, 1996. **63**(2): p. 247-254.
22. Delmas, C. and C. Tessier, *Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: A rationale of its high electrochemical activity*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(8): p. 1439-1443.
23. Zhou, H. and Z. Zhou, *Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)₂*. Solid State Ionics, 2005. **176**(23-24): p. 1909-1914.
24. Song, Q., et al., *Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 428-434.

-
25. De Soler-Illia, G.J.A.A., *Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(11): p. 3140-3146.
 26. Rodríguez-González, V., et al., *Influence of the morphology and impurities of Ni(OH)₂ on the synthesis of neutral Ni(II)-amino acid complexes*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(12): p. 3469-3478.
 27. Meyer, M., et al., *Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **277**(2): p. 309-315.
 28. Chun-Chen, Y., *Synthesis and characterization of active materials of Ni(OH)₂ powders*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. **27**(10): p. 1071-1081.
 29. Ramesh, T.N. and P.V. Kamath, *Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder*. Journal of Power Sources, 2006. **156**(2): p. 655-661.
 30. Al-Hajry, A., et al., *Low-temperature growth and properties of flower-shaped β -Ni(OH)₂ and NiO structures composed of thin nanosheets networks*. Superlattices and Microstructures, 2008. **44**(2): p. 216-222.
 31. Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications.*, ed. I.C. Press. 2004, London: Imperial College Press.
 32. Wang, Y., Q. Zhu, and H. Zhang, *Fabrication of β -Ni(OH)₂ and NiO hollow spheres by a facile template-free process*. Chemical Communications, 2005(41): p. 5231-5233.
 33. Wang, J., et al., *Controlled fabrication and property studies of nickel hydroxide and nickel oxide nanostructures*. CrystEngComm, 2010. **12**(5): p. 1404-1409.
 34. Zhang, E., et al., *Hydrothermal synthesis of β -nickel hydroxide nanocrystalline thin film and growth of oriented carbon nanofibers*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**(8): p. 1765-1770.
 35. Zhu, L.-P., et al., *Self-assembled 3D flower-like hierarchical β -Ni(OH)₂ hollow architectures and their in situ thermal conversion to NiO*. Nanoscale Research Letters, 2009. **4**(6): p. 550-557.
 36. Liang, Z.-H., Y.-J. Zhu, and X.-L. Hu, *β -nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(11): p. 3488-3491.
 37. Ma, M.-G., et al., *Hydrothermal-polyol route to synthesis of β -Ni(OH)₂ and NiO in mixed solvents of 1,4-butanediol and water*. Materials Letters, 2009. **63**(21): p. 1791-1793.

-
38. Luo, Y., G. Duan, and G. Li, *Synthesis and characterization of flower-like beta-Ni(OH)(2) nanoarchitectures*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(7): p. 2149-2153.
 39. Kong, X., et al., *Hydrothermal synthesis of P-nickel hydroxide microspheres with flakelike nanostructures and their electrochemical properties*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **106**(2-3): p. 375-378.
 40. Zhang, S. and H.C. Zeng, *Self-Assembled Hollow Spheres of beta-Ni(OH)(2) and Their Derived Nanomaterials*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(5): p. 871-883.
 41. Subbaiah, T., et al., *Electrochemical precipitation of nickel hydroxide*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 562-569.
 42. Portemer, F., A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, *Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(3): p. 671-678.
 43. Córdoba De Torresi, S.I., et al., *Effect of Additives in the Stabilization of the a Phase of Ni(OH)2 Electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(10): p. A1179-A1184.
 44. Vidotti, M., R.P. Salvador, and S.I. Córdoba de Torresi, *Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(1): p. 35-40.
 45. Vidotti, M., et al., *Sonochemically synthesized Ni(OH)2 and Co(OH)2 nanoparticles and their application in electrochromic electrodes*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(4): p. 554-560.
 46. Liu, C. and Y. Li, *Synthesis and characterization of amorphous γ -nickel hydroxide*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **478**(1-2): p. 415-418.
 47. Cao, M., et al., *Self-assembled nickel hydroxide three-dimensional nanostructures: A nanomaterial for alkaline rechargeable batteries*. Crystal Growth and Design, 2007. **7**(1): p. 170-174.
 48. Akinc, M., et al., *Synthesis of nickel hydroxide powders by urea decomposition*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(11): p. 1559-1564.
 49. Yang, L.-X., et al., *Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(7): p. 2095-2101.
 50. Margulis, M.A., *Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields. A review*. Ultrasonics, 1985. **23**(4): p. 157-169.
 51. Thornycroft, J. and S.W. Barnaby, *Torpedo boat destroyers*. Proc. Inst. Civ. Eng., 1895. **122**: p. 67.

-
52. Raleigh, L., *On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity*. Philos. Mag., 1917. **34**: p. 94.
 53. Mason, T.J. and J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry. The uses of power ultrasound in chemistry and processing.*, ed. Wiley-VCH. 2002, Weinheim.
 54. Suslick, K.S., *Sonochemistry*. Science, 1990. **247**(4949): p. 1439-1445.
 55. Suslick, K.S., D.A. Hammerton, and R.E. Cline Jr., *The sonochemical hot spot*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(18): p. 5641-5642.
 56. Schmitt, F.O., C.H. Johnson, and A.R. Olson, *Oxidations promoted by ultrasonic radiation*. Journal of the American Chemical Society, 1929. **51**(2): p. 370-375.
 57. Margulis, M.A., *Sonochemistry and cavitation*, ed. G.a.B. Publishers. 1995, Amsterdam.
 58. Greenspan, M. and C.E. Tschiegg, *Radiation-Induced Acoustic Cavitation Apparatus and Some Results*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section C-Engineering and Instrumentation, 1967. **C 71**(4): p. 299-&.
 59. Couppis, E.C. and G.E. Klinzing, *Effect of cavitation on reacting systmes*. AIChE Journal, 1974. **20**(3): p. 485-491.
 60. Fogler, S. and D. Barnes, *Shift in the optimal power input in an ultrasonic reaction*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1968. **7**(2): p. 222-226.
 61. Luque de Castro, M.D. and F. Priego-Capote, *Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization)*. Ultrasonics Sonochemistry, 2007. **14**(6): p. 717-724.
 62. Lyczko, N., et al., *Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate*. Chemical Engineering Journal, 2002. **86**(3): p. 233-241.
 63. Miyasaka, E., et al., *Effect of ultrasonic irradiation on nucleation phenomena in a Na₂HPO₄ · 12H₂O melt being used as a heat storage material*. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. **13**(4): p. 308-312.
 64. Dodds, J., et al., *The effect of ultrasound on crystallisation-precipitation processes: Some examples and a new segregation model*. Particle and Particle Systems Characterization, 2007. **24**(1): p. 18-28.
 65. Kordylla, A., et al., *Modeling ultrasound-induced nucleation during cooling crystallization*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(8): p. 1635-1642.
 66. Miyasaka, E., et al., *Effect of ultrasonic irradiation on the number of acetylsalicylic acid crystals produced under the supersaturated condition and the ability of controlling the final crystal size via primary nucleation*. Journal of Crystal Growth, 2006. **289**(1): p. 324-330.

67. Cabanas-Polo, S., Sánchez-Herencia, A. J. and Ferrari, B., *Síntesis Instantánea de nanopartículas de α -Ni(OH)₂ en solución amoniacal*. 2011: Spain.
68. Staiger, M., et al., *Particle size distribution measurement and assessment of agglomeration of commercial nanosized ceramic particles*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2002. **23**(5): p. 619-630.
69. Kubelka, P.a.M., F., *Ein beitrage zur optik der farbanstriche*. Z. Tech. Phys., 1931. **12**: p. 593-601.
70. Christy, A.A., O.M. Kvalheim, and R.A. Velapoldi, *Quantitative-Analysis in Diffuse-Reflectance Spectrometry - a Modified Kubelka-Munk Equation*. Vibrational Spectroscopy, 1995. **9**(1): p. 19-27.
71. Li, B., et al., *Improved performances of $\hat{\Gamma}^2$ -Ni(OH)₂ @reduced-graphene-oxide in Ni-MH and Li-ion batteries*. Chemical Communications, 2011. **47**(11): p. 3159-3161.
72. Tiwari, J.N., R.N. Tiwari, and K.S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*. Progress in Materials Science, 2012. **57**(4): p. 724-803.
73. Yang, D., et al., *Ribbon- and boardlike nanostructures of nickel hydroxide: Synthesis, characterization, and electrochemical properties*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(16): p. 7654-7658.
74. Rajamathi, M. and P.V. Kamath, *Anionic clay-like behaviour of $\hat{\Gamma}^{\pm}$ -nickel hydroxide: Chromate sorption studies*. Materials Letters, 2003. **57**(16-17): p. 2390-2394.
75. Xu, L., et al., *3D flowerlike $\hat{\Gamma}^{\pm}$ -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(1): p. 308-316.
76. Puigdomenech, I., *Medusa software and the hydrochemical equilibrium-constant database (HYDRA)*.
77. Jeevanandam, P., Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method*. Nano Letters, 2001. **1**(5): p. 263-266.
78. Casas-Cabanas, M., et al., *New insights on the microstructural characterisation of nickel hydroxides and correlation with electrochemical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(28): p. 2925-2939.
79. Chung, T.-M., et al., *Polymeric crystallization under nanoscale 2D spatial confinement*. Macromolecules, 2010. **43**(14): p. 6237-6240.
80. Zhu, L., et al., *Initial-stage growth controlled crystal orientations in nanoconfined lamellae of a self-assembled crystalline-amorphous diblock copolymer*. Macromolecules, 2001. **34**(5): p. 1244-1251.

-
81. Sampanthar, J.T. and H.C. Zeng, *Arresting butterfly-like intermediate nanocrystals of $\text{Fe-Co}(\text{OH})_2$ via ethylenediamine-mediated synthesis*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(23): p. 6668-6675.
 82. Xu, P., et al., *Characterization of an ultrafine Fe -nickel hydroxide from supersonic co-precipitation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **436**(1-2): p. 369-374.
 83. Rocha, M.A., et al., *A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **11**(5): p. 3985-3996.
 84. Kulkarni, S.B., et al., *Synthesis and characterization of beta- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ up grown nanoflakes by SILAR method*. Applied Surface Science, 2009. **255**(20): p. 8390-8394.
 85. Kumari, L. and W.Z. Li, *Self-assembly of beta- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakelets to form hollow submicrospheres by hydrothermal route*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2009. **41**(7): p. 1289-1292.
 86. Carpenter, M.K. and D.A. Corrigan, *Photoelectrochemistry of nickel hydroxide thin films*. Journal of the Electrochemical Society, 1989. **136**(4): p. 1022-1026.
 87. Cabanas-Polo, S., Ferrari, B., Rubio, F., Canales-Vázquez, J. and Sánchez-Herencia, A. J., *Influence of ultrasound at different structural arrangement of instantaneously synthesized γ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$* . Chem. Mater., (enviado).
 88. Sánchez-Herencia, A.J., N. Hernández, and R. Moreno, *Rheological behavior and slip casting of Al_2O_3 -Ni aqueous suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1890-1896.
 89. Chou, K.-S. and K.-C. Huang, *Studies on the chemical synthesis of nanosized nickel powder and its stability*. Journal of Nanoparticle Research, 2001. **3**(2-3): p. 127-132.
 90. Ramanathan, S., et al., *Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(10): p. 3339-3344.
 91. Zhang, Z., B. Zhao, and L. Hu, *PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **121**(1): p. 105-110.
 92. Wu, Z.Y., et al., *Structural characterization of nickel oxide nanowires by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(7): p. 2512-2515.
 93. Luo, Y., et al., *Preparation and magnetic properties of nickel nanorods by thermal decomposition reducing methods*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2006. **16**(SUPPL.): p. s96-s100.

-
94. Pattanaik, M. and S.K. Bhaumik, *Adsorption behaviour of polyvinyl pyrrolidone on oxide surfaces*. Materials Letters, 2000. **44**(6): p. 352-360.
 95. Nishimura, S., et al., *In situ time-resolved xafs study on the formation mechanism of Cu nanoparticles using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a capping agent*. Langmuir, 2010. **26**(6): p. 4473-4479.
 96. Ferrari, B., et al., *EPD of thick films for their application in lithium batteries*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 3823-3827.
 97. Hotza, D. and P. Greil, *Review: aqueous tape casting of ceramic powders*. Materials Science and Engineering: A, 1995. **202**(1&2): p. 206-217.
 98. Wang, L.-Y., G.-Q. Wu, and D.G. Evans, *Synthesis and characterization of a layered double hydroxide containing an intercalated nickel(II) citrate complex*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **104**(1): p. 133-140.
 99. Wu, Z.G., M. Munoz, and O. Montero, *The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction*. Advanced Powder Technology, 2010. **21**(2): p. 165-168.
 100. Wu, S.-H. and D.-H. Chen, *Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **259**(2): p. 282-286.
 101. Bai, L., F. Yuan, and Q. Tang, *Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route*. Materials Letters, 2008. **62**(15): p. 2267-2270.
 102. Nouneh, K., et al., *Nanoscale synthesis and optical features of metallic nickel nanoparticles by wet chemical approaches*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(19): p. 5882-5886.
 103. Gui, Z., et al., *Synthesis and characterization of reduced transition metal oxides and nanophase metals with hydrazine in aqueous solution*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**(1): p. 169-176.
 104. Sanchez-Herencia, A.J., *Water based colloidal processing of ceramic laminates, in Layered, Functional Gradient Ceramics, and Thermal Barrier Coatings: Design, Fabrication and Applications*. 2007. p. 39-48.
 105. Hunter, R.J., *Foundations of colloid science.*, ed. O. (UK). 1987.
 106. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and surface forces*. 2nd ed, ed. A. Press. 1992, London.
 107. Goodwin, J., *Forces of repulsion, in Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, J.W.a.S. Ltd., Editor. 2004: Wesr Sussex, UK.
 108. Lange, F.F., *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(1): p. 3-15.

-
109. Moreno, R., J.S. Moya, and J. Requena, *Electroquímica de suspensiones cerámicas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1987. **26**(6): p. 355-365.
 110. Bowen, P., et al., *Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas*. Powder Technology, 2005. **157**(1-3): p. 100-107.
 111. Durand-Keklikian, L., I. Haq, and E. Matijević, *Preparation and characterization of well-defined colloidal nickel compounds*. Colloid Surface A, 1994. **92**(3): p. 267-275.
 112. Parks, G.A., *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems*. Chemical Reviews, 1965. **65**(2): p. 177-198.
 113. Burriel Martí, F.L.C., F.; Arribas Jimeno, S. and Hernández Méndez, J., *Química analítica cualitativa*, ed. S.A. Paraninfo. 1983, Madrid.
 114. Hamaker, H.C., *Formation of a deposit by electrophoresis*. Transactions of the Faraday Society, 1940. **35**(3): p. 0279-0286.
 115. Heavens, N., *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*, ed. P. Ridge. 1990, New Jersey, USA.
 116. Vanderperre, L. 1998, Katholieke University.
 117. Grillon, F., D. Fayeulle, and M. Jeandin, *Quantitative Image-Analysis of Electrophoretic Coatings*. Journal of Materials Science Letters, 1992. **11**(5): p. 272-275.
 118. Koelmans, H., 1995(10): p. 161-193.
 119. Sarkar, P. and P.S. Nicholson, *Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(8): p. 1987-2002.
 120. Sato, N., et al., *Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films*. Physica C, 2001. **357**: p. 1019-1022.
 121. Ferrari, B. and R. Moreno, *The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition*. Materials Letters, 1996. **28**(4-6): p. 353-355.
 122. Basu, R.N., C.A. Randall, and M.J. Mayo, *Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(1): p. 33-40.
 123. Miao, L., et al., *Phase, microstructure, and oxidation resistance of yttrium silicates coatings prepared by a hydrothermal electrophoretic deposition process for C/C composites*. Journal of Coatings Technology Research, 2009. **6**(4): p. 531-535.
 124. Lin, W., et al., *Special assembly of laminated nanocomposite that mimics nacre*. Materials Science and Engineering C, 2008. **28**(7): p. 1031-1037.

-
125. Oshita, T., Y. Sawaki, and M. Kishimoto, *Grinding performance of pellet prepared using nanosize ceria particles*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 1118-1122.
 126. Gonzalo de Juan, I., *Síntesis hidrotermal de nanopartículas de circonita dopada con itria e itria/escandio y su procesamiento en película delgada por EPD*, in *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC*. 2010, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 253.